

Statische und dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen in Mangan(III)- und Kupfer(II)-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

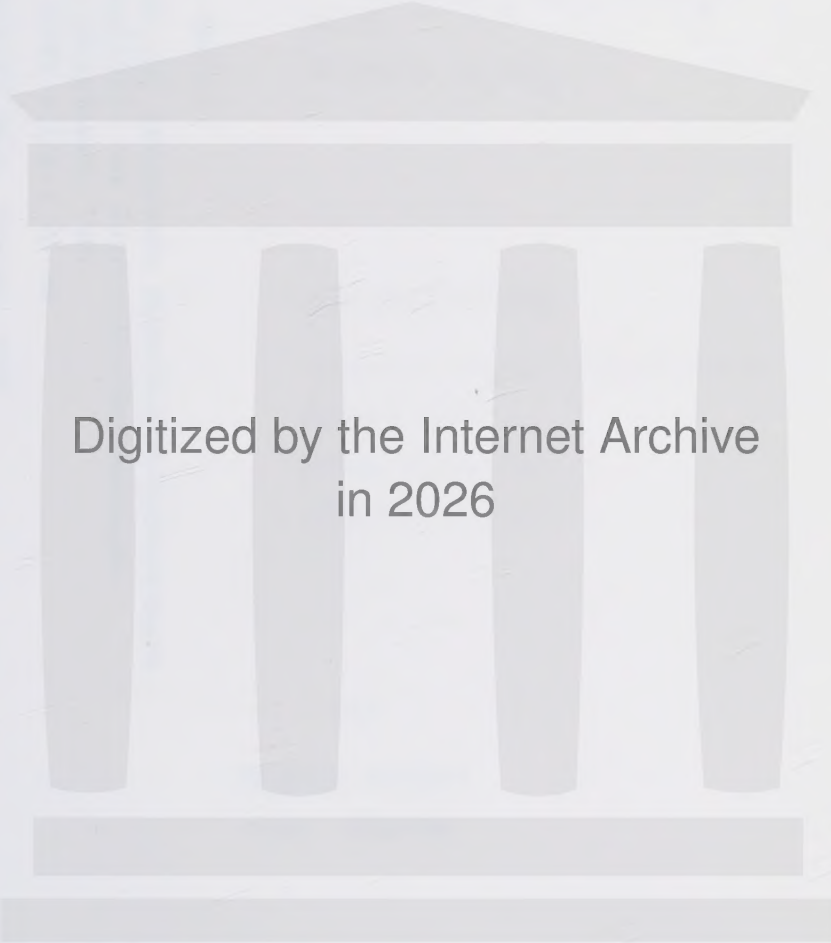
Angelo Vedani

aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald
und Herrn PD Dr. E. Dubler

Zürich 1981

Verlag Printoset Horgen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0038

STATISCHE UND DYNAMISCHE JAHN-TELLER-VERZERRUNGEN IN MANGAN(III)- UND KUPFER(II)-VERBINDUNGEN

- I STRUKTURBESTIMMUNGEN, ANALYSE DER THERMISCHEN SCHWINGUNGSELLIPSOIDE
UND PHASENUMWANDLUNGEN VON $[\text{Me}_i(\text{III})(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}(\text{III})\text{F}_6]$,
 $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}; \quad \text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$
- II DIE KRISTALLSTRUKTUREN VON MURDOCHIT, Cu_6PbO_8 ,
UND $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

Angelo Vedani
aus Zürich

Begutachtet von Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald
und Herrn PD Dr.E.Dubler

Zürich 1981



meinen lieben Eltern

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute beigetragen, denen ich hiermit allen danken möchte, insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald für die Leitung dieser Arbeit und seine wertvollen Anregungen,

Herrn PD Dr.Erich Dubler für seine immerwährende Bereitschaft, die aufgetretenen Probleme in offener und kameradschaftlicher Art zu lösen,

Herrn Dr.Geoffrey B.Jameson für seine Mithilfe bei der Auswertung thermischer Schwingungsdaten.

Besonderer Dank gebührt Frau Christine Stocker für die perfekte Reinschrift dieser Arbeit, ebenso Frau Elsbeth Gehrler und Fräulein Michaela Pröschel für die Ausführung der photographischen Arbeiten.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Leute beigetragen, denen ich hiermit allen danken möchte, insbesondere gilt mein Dank

Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald für die Leitung dieser Arbeit und seine wertvollen Anregungen,

Herrn PD Dr.Erich Dubler für seine immerwährende Bereitschaft, die aufgetretenen Probleme in offener und kameradschaftlicher Art zu lösen,

Herrn Dr.Geoffrey B.Jameson für seine Mithilfe bei der Auswertung thermischer Schwingungsdaten.

Besonderer Dank gebührt Frau Christine Stocker für die perfekte Reinschrift dieser Arbeit, ebenso Frau Elsbeth Gehrler und Fräulein Michaela Pröschel für die Ausführung der photographischen Arbeiten.

INHALTSVERZEICHNIS

1. UNTERSUCHUNGEN AN MANGAN(III)-d ⁴ -SYSTEMEN	5
1.1. Ausgangslage und Problemstellung	5
1.2. Theorie der experimentellen Erfassung von Jahn-Teller-Effekten	9
1.2.1. Hinweise aus Strukturdaten	14
1.2.2. Hinweise aus thermoanalytischen Messungen	21
1.2.3. Hinweise aus spektroskopischen Untersuchungen	27
1.2.4. Mehrstufige Uebergänge zwischen dynamischem und statischem Jahn-Teller-Effekt	29
1.3. Strukturelle Untersuchungen der Systeme [Me ^{III} _i (NH ₃) ₆][Me ^{III} _{ii} F ₆], Me _i = Rh, Co, Cr; Me _{ii} = Mn, Fe	37
1.3.1. Bestimmung der Kristallstrukturen	37
1.3.2. Bestimmung der Jahn-Teller aktiven Schwingungsparameter	52
1.4. Thermoanalytische Erfassung der Systeme [Me ^{III} _i (NH ₃) ₆][Me ^{III} _{ii} F ₆], Me _i = Rh, Co, Cr; Me _{ii} = Mn, Fe	62
1.5. Tieftemperaturphasen der Systeme [Me ^{III} _i (NH ₃) ₆][MnF ₆], Me _i = Rh, Co, Cr	68
1.5.1. Pulverröntgenographische Untersuchungen	68
1.5.2. Einkristall-Untersuchungen	77
1.6. Vergleich der röntgenographischen und thermo- analytischen Ergebnisse	81
1.7. Schlussfolgerungen	90

2. UNTERSUCHUNGEN AN KUPFER(II)-d ⁹ -SYSTEMEN	93
2.1. Murdochit	93
2.1.1. Literatur und Problemstellung	93
2.1.2. Strukturbestimmung und Diskussion	98
2.1.3. Stöchiometrie	110
2.1.4. Syntheseexperimente	111
2.2. $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	115
2.2.1. Literatur und Problemstellung	115
2.2.2. Strukturbestimmung und Diskussion	118
2.2.3. Thermische Zersetzung	136
3. ZUSAMMENFASSUNG, ABSTRACT	140
4. LITERATURVERZEICHNIS	150

1. UNTERSUCHUNGEN AN Mn(III)-d^4 -SYSTEMEN

1.1. Ausgangslage und Problemstellung

Röntgenographische Untersuchungen an den Hexafluoromanganaten $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$, $\text{K}_2\text{Na}[\text{MnF}_6]$ und $\text{Cs}_2\text{K}[\text{MnF}_6]$ zeigten ein verzerrtes $[\text{MnF}_6]$ -Oktaeder [1,2,3]: Die sechs Fluoratome umgeben das Mangan in Form eines in Richtung der vierzähligen Achse gestreckten Oktaeders. Es treten vier kurze und zwei lange Mn-F-Abstände auf, z.B. in $\text{K}_2\text{Na}[\text{MnF}_6]$: $4 \times 1.86 \text{ \AA}$ und $2 \times 2.06 \text{ \AA}$ [2]. Auch infrarotspektroskopische Untersuchungen von Wieghardt und Siebert [4] weisen auf D_{4h} -Symmetrie der Anionenpolyeder hin.

Anionen der vergleichbaren Hexafluorochromate und -ferrate $\text{K}_2\text{Na}[\text{CrF}_6]$ und $\text{K}_2\text{Na}[\text{FeF}_6]$ zeigten jedoch ein reguläres $[\text{MeF}_6]$ -Oktaeder, z.B. in $\text{K}_2\text{Na}[\text{FeF}_6]$: $6 \times 1.93 \text{ \AA}$, Winkel F-Fe-F : 90.0° [5].

Da von den dreiwertigen Metallen Chrom, Eisen und Mangan nur das Mn(III)-d^4 high-spin Ion einen elektronisch entarteten Grundzustand aufweist, wird die beobachtete Verzerrung als Folge des Jahn-Teller Theorems gedeutet, das für solche Fälle eine Symmetrierniedrigung fordert. Dadurch wird die Entartung aufgehoben und ein energetisch tieferliegender Zustand erreicht.

Scheinbar analoge Systeme vom Typ $[\text{Me(III)}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (Me = Rh, Co, Cr) mit komplexen Kationen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $P a3 - T_h^6$. Die Lagesymmetrie des Mn(III)-Ions ist C_{3i} , was bedeutet, dass alle sechs Mn-F-Bindungen äquivalent sind und gegenüber dem vollsymmetrischen Oktaeder nur in den Bindungswinkeln verändert sein können. Diese Befunde sind durch eine Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ gesichert: Mn-F : $6 \times 1.922 \text{ \AA}$, Winkel F-Mn-F $6 \times 89.8^\circ$ und $6 \times 90.2^\circ$ [6].

Die Symmetrie C_{3i} an sich bewirkt noch keine Aufhebung der Entartung des Metallzentrums, da alle sechs Mn-F-Abstände äquivalent bleiben.

Nach Arbeiten von Wieghardt und Siebert lässt sich durch Infrarotspektren im Bereich von 200 bis 600 cm^{-1} folgendes nachweisen [4]: Während die Punktgruppe O_h nur eine F-Mn-F-Deformationsschwingung zeigt, spaltet die Klasse D_{4h} auf. Experimentell wurden zwei Banden im Abstand von 65 cm^{-1} beobachtet.

Ueber sehr kurze Messzeiten, wie sie mit der IR-Spektroskopie noch zugänglich sind, wird tatsächlich die Symmetrie D_{4h} beobachtet, was einem entlang der 4-zähligen Achse gestreckten oder gestauchten Oktaeder entspricht. Mit den extrem langen Messzeiten, welche einer Kristallstrukturbestimmung zugrunde liegen, wird die Symmetrie C_{3i} festgestellt. Diese beiden Ergebnisse schliessen einander nicht aus, wenn man annimmt, dass das System $[\text{MnF}_6]^{3-}$ sehr schnell zwischen den drei äquivalenten, entlang den drei Oktaederachsen elongierten Anordnungen der Symmetrie D_{4h} oszilliert und somit im zeitlichen Mittel Oktaedersymmetrie hervorruft. Dieses Verhalten wird als dynamischer Jahn-Teller-Effekt bezeichnet.

Da die Lebensdauer eines "dynamisch" gestreckten Zustandes infolge hoher Oszillationsfrequenz sehr kurz ist, lässt sich mit einer röntgenographischen Messmethode, welche das zeitliche und räumliche Mittel aller Zustände erfasst, kein verzerrtes Anionenpolyeder sehen. Die Summe der drei geometrisch orthogonalen Zustände D_{4h} resultiert in der Punktgruppe O_h .

Nach einer Voraussage von Dunitz und Orgel [7] sollte sich ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt kristallographisch in ungewöhnlich hohen Temperaturfaktoren äussern.

Ausserdem sollte sich die signifikant längste Achse des thermischen Ellipsoids (vgl. 1.2.1.) entlang der Metall-Ligand-Bindungsachse erstrecken, während in Abwesenheit eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes diese längste Achse quer zur Bindungsrichtung erwartet wird.

Diese Voraussage hat sich für Cu(II)-d^9 -Systeme bestätigt (vgl. z.B. [8]), während die experimentellen Befunde bei Mn(III)-d^4 , wie z.B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ weniger ausgeprägt sind.

Unterhalb einer bestimmten Temperatur ist jedoch ein Ausfrieren der Jahn-Teller-Freiheitsgrade zu erwarten und es wird sich ein statisch verzerrtes (tetragonal elongiertes oder gestauchtes) MeL_6 -Polyeder einstellen.

Röntgenographisch lässt sich dann eine Symmetrierniedrigung nachweisen, wenn kooperativ-elastische Wechselwirkungen eine geordnete Verteilung der MeL_6 -Polyeder in der statischen Tieftemperaturphase erzwingen.

Auch thermoanalytisch lassen sich solche Uebergänge als Phasenumwandlungen nachweisen (vgl. 1.2.2.), wobei die auftretenden Enthalpieänderungen ΔH bestimmt werden können.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll versucht werden, durch präzise Kristallstrukturanalysen von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ die Auswirkungen des vorliegenden dynamischen Jahn-Teller-Effektes auf das thermische Schwingungsverhalten zu bestimmen. Um die Jahn-Teller aktiven Schwingungsbeiträge zu erfassen, müssen sämtliche inaktiven Beiträge (übrige Gittereffekte) eliminiert werden, was sich vorzugsweise durch Vergleich mit einer isotypen Struktur durchführen lässt, in welcher das Jahn-Teller aktive Ion durch ein Metall mit nicht entartetem Grundzustand ersetzt ist: z.B. Fe(III) anstelle von Mn(III) . Dazu sind präzise Kristallstrukturbestimmungen von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ notwendig.

Diese Jahn-Teller aktiven Schwingungsbeiträge können mit den Enthalpieänderungen ΔH korreliert werden, welche bei der Umwandlung zwischen Phasen mit dynamischen J.T. Effekt und statischem J.T. Effekt auftreten, wenn es gelingt die beobachteten Wärmeeffekte richtig zuzuordnen (vgl. dazu 1.2.2. und 1.6.). Sofern keine starken kooperativen Wechselwirkungen auftreten, ist es denkbar, diese Enthalpieänderungen in einen mathematisch formulierbaren Zusammenhang mit jenen (aktiven) Schwingungen zu bringen, welche das Jahn-Teller-Ion bei genügend hohen Temperaturen induziert.

Unter kooperativem Jahn-Teller-Effekt versteht man den gleichzeitigen Wechsel aller aktiven Polyeder von einer verzerrten Anordnung (D_{4h} -Symmetrie) in eine andere (vgl. Fig. 2).

Die aktiven Schwingungsbeiträge sind auch über den direkten Vergleich der Kristallstrukturen ober- und unterhalb der Phasenumwandlung vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt zugänglich, was jedoch meist am Verzwillingen der Einkristalle beim Durchlaufen der Phasenumwandlung scheitert.

1.2. Theorie der experimentellen Erfassung von Jahn-Teller Effekten

Im Jahr 1937 postulierten Jahn und Teller [9], dass jedes beliebige nichtlineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil sein wird und sich auf irgendeine Art zu verzerren sucht, die seine Symmetrie erniedrigt und die elektronische Entartung aufspaltet. Das Theorem besagt nichts über die Natur und Grösse der Verzerrung, ausgenommen, dass ein allfälliges Symmetriezentrum auch im verzerrten Zustand erhalten bleibt.

Der elektrostatische Grund für die Verzerrung lässt sich leicht anhand einfacher physikalischer Argumente verstehen: Eine asymmetrische Verteilung der Elektronen des Jahn-Teller-Ions in den e_g -Orbitalen (welche in oktaedrischem Feld direkt auf die Liganden gerichtet sind) führt zwangsläufig zu einer Anisotropie der Bindungslängen. Ist das d_{z^2} -Orbital höher besetzt als die $d_{x^2-y^2}$ -Funktion, so resultiert ein in z-Richtung elongiertes Oktaeder. Im umgekehrten Fall wird das Oktaeder in der xy-Ebene elongiert und in der z-Richtung gestaucht. Experimentell wurden bis heute fast ausschliesslich (4+2) elongierte Polyeder gefunden, während (2+4) gestauchte Anordnungen sehr selten sind (vgl. 2.2.1.)

Energetisch lässt sich die Jahn-Teller-Verzerrung durch den Energiegewinn beim Uebergang von einem oktaedrisch koordinierten zu einem tetragonal verzerrten Jahn-Teller-Polyeder erklären. In Fig. 1 ist das Orbitalenergiediagramm für das $Mn(III)-d^4$ -Ion dargestellt. Bei einer tetragonalen Verzerrung resultiert gegenüber der unverzerrten Oktaedersymmetrie ein Energiegewinn von $\delta_1/2$. Die Grösse von δ_1 hängt von der Stärke der Verzerrung ab.

Eine ungleichmässige Verteilung der Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen wirkt sich auf die Polyedersymmetrie viel schwächer aus, da die Orbitallappen dieser Funktionen im oktaedrischen Feld zwischen den Bindungsachsen lokalisiert sind $\wedge \delta_1 > \delta_2$.

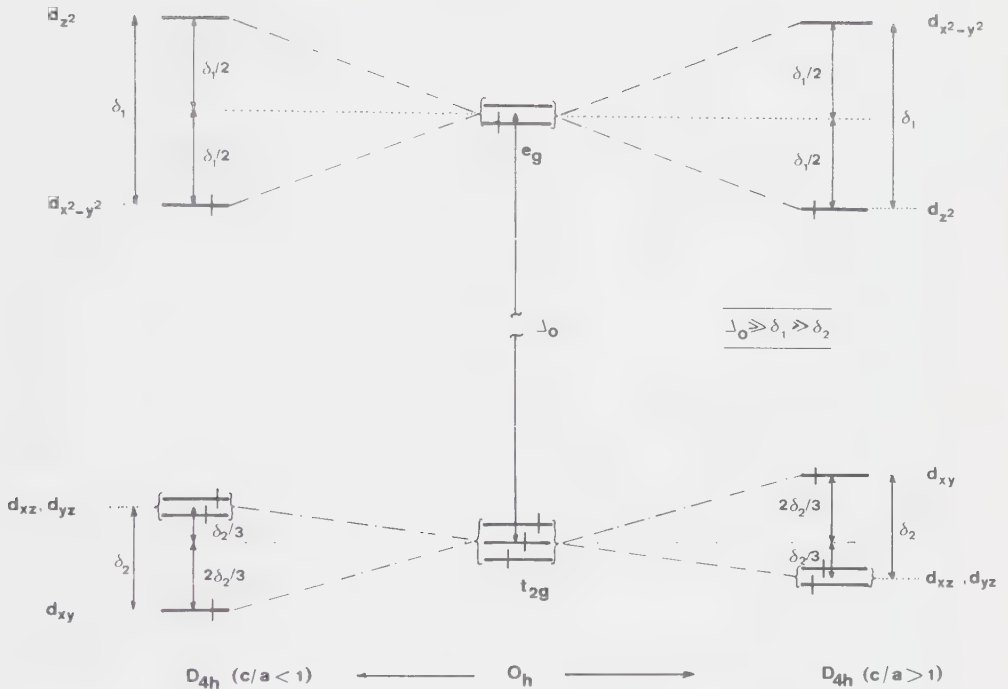


Fig. 1: Orbitalenergiendiagramm
für $Mn(III)-d^4$ -high spin

In oktaedrischem Feld ist nur bei den Zentralionkonfigurationen

- d^4 - high spin (magnetisch normal)
- d^7 - low spin (magnetisch anomal)
- d^9

eine merkliche Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten.

Das Jahn Teller-Theorem gilt sowohl für Grund- als auch für angeregte Zustände. Die Kurzlebigkeit der angeregten Zustände lässt jedoch keine Einstellung einer Gleichgewichtskonfiguration zu.

Prinzipiell bestehen drei Möglichkeiten, wie sich das Vorhandensein eines tetragonal verzerrten Oktaeders phänomenologisch äussern kann:

1. Vier kurze und zwei lange oder zwei kurze und vier lange Me-L-Abstände, wobei alle verzerrten Polyeder ausgerichtet sind (z.B. parallel entlang der langen Achse). Es resultiert ein Gitter mit niedrigerer Symmetrie als kubisch, man spricht hier vom "statischen geordneten Fall".

2. Ebenfalls vier kurze und zwei lange oder zwei kurze und vier lange Me-L-Abstände, hingegen sind die Vorzugsrichtungen der D_{4h} -Polyeder statistisch verteilt. Sind die Domänen gleicher Ausrichtung hinreichend klein, so resultiert kristallographisch O_h -Symmetrie. Dieses Phänomen ist als "statisch statistischer Fall" zu bezeichnen. Bisher ist experimentell noch nicht gelungen, ein solches Beispiel eindeutig nachzuweisen. Vorerst ist der "statisch statistische Fall" daher als Hypothese aufzufassen.

3. Es sind drei Gleichgewichtskonfigurationen des Systems vorhanden. Jede hat für sich D_{4h} -Symmetrie. Durch einen schnellen Wechsel zwischen den drei Konfigurationen, "Pseudorotation", resultiert dann O_h -Symmetrie. Dies wird als "dynamischer Fall" bezeichnet.

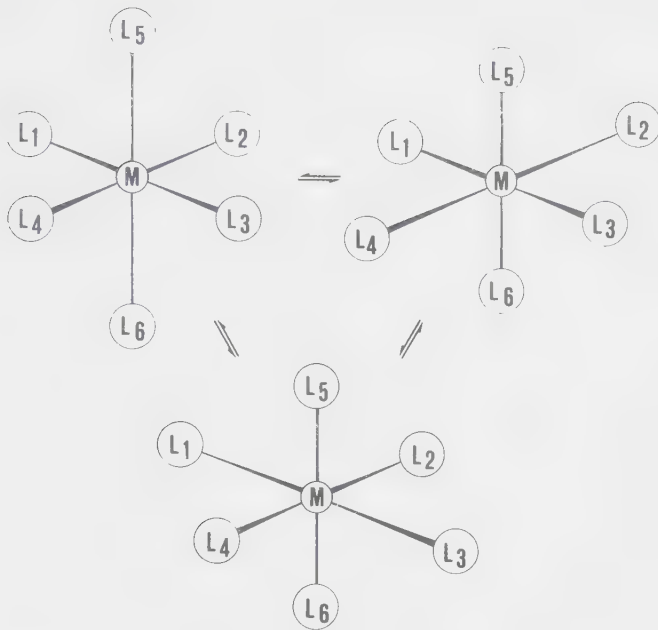


Fig. 2: Dynamisch verzerrtes $[ML_6]$ -Polyeder

Fig. 2 zeigt ein tetragonal geweitetes $[ML_6]$ -Oktaeder mit zeitlich nicht festgelegter langer Vorzugsachse.

Tab. 1: Phänomenologie von Jahn-Teller-Phasen
für ML_6 -Polyeder

Symmetrien Phase		Makro-Symmetrie	Mikro-Symmetrie	Röntgen	UV-Spektroskopie	IR-Spektroskopie
Dynamisch		kubisch	- über lange Zeiten: $O_h(C_{3i})$ - über kurze Zeiten: $D_{4h}(D_{2h})$	kubisch, Hinweis auf dyn. J.T. Effekt möglich (vgl. 1.2.1.)	D_{4h} (D_{2h})	dyn. D_{4h} (D_{2h})
	Statisch-statistisch 1)	kubisch (inkommensurabel ?)	D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)	kubisch, Hinweis auf Verteilung möglich (vgl. 1.2.1.)	D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)	stat. D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)
statisch geordnet		tetragonal (orthorhombisch, monoklin, triklin)	D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)	tetragonal (orthorhombisch, monoklin, triklin)	D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)	stat. D_{4h} (D_{2h}, C_{2h}, C_i)

1) Hinreichend kleine Domänen

1.2.1. Hinweise aus Strukturdaten

Dynamisch verzerrte und statisch verzerrte, im Kristall jedoch statistisch verteilte Polyeder täuschen durch ihre kubische Symmetrie im makroskopischen Bereich eine solche im atomaren vor. Präzisions-Kristallstrukturbestimmungen an Einkristallen können durch Art und Grösse der Temperaturfaktoren Hinweise auf das Vorliegen dynamischer Effekte geben.

Der Temperaturfaktor eines Atoms für eine Schar von Netzebenen $\{hkl\}$ hängt vom Abstand d_{hkl} dieser Netzebenen und dem Schwingungsbeitrag dieses Atoms senkrecht zu diesen Ebenen ab.

Für den allgemeinen Fall, welcher alle Kristallsysteme einschliesst, beträgt die Länge des reziproken Gittervektors $(d_{hkl})^{-1}$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos\gamma^* + 2h\ell a^*c^* \cos\beta^* + 2k\ell b^*c^* \cos\alpha^*}$$

Daher muss auch der Temperaturfaktor für jeden Term in diesem Ausdruck einen Parameter aufweisen, weil jeder dieser Terme eine Komponente senkrecht zur Netzebenenschar $\{hkl\}$ beinhaltet. Damit ergibt sich für den Temperaturfaktor folgende Ausdrucksweise [10]:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2 a^{*2} + U_{22}k^2 b^{*2} + U_{33}\ell^2 c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* \cos\gamma^* + 2U_{13}h\ell a^*c^* \cos\beta^* + 2U_{23}k\ell b^*c^* \cos\alpha^*)].$$

Wobei die U_{ii} thermischen Parametern in Termen mittlerer quadratischer Auslenkungen entsprechen.

Die allgemeine Form des Temperaturfaktors enthält drei Parameter U_{11} , U_{22} und U_{33} , welche der mittleren quadratischen Auslenkung entlang den drei Hauptachsen einer allgemeinen ellipsoidischen Elektronenverteilung eines Atoms entsprechen, während U_{12} , U_{13} und U_{23} die relative Orientierung der Hauptachsen des Ellipsoids spezifizieren.

Um die mittleren quadratischen Auslenkungen eines Atoms oder Ions bezüglich des kristallographischen Koordinationssystems bestimmen zu können, muss die Matrix U , welche die Elemente U_{ij} enthält, orthogonalisiert und diagonalisiert werden. Für Systeme mit orthorhombischer oder höherer Symmetrie entfällt die Orthogonalisierung.

Das mathematische Vorgehen ist in der Literatur (z.B. [11]) ausführlich beschrieben. Die Berechnungen können mit dem ORTEP-Programm (C.K.Johnson, ORNL-3794) ausgeführt werden.

Das so erhaltene "thermische Ellipsoid" ist durch seine drei Hauptachsen charakterisiert, welche der Wurzel aus der mittleren quadratischen Auslenkung (RMS) entlang der betreffenden Richtung entsprechen.



Fig. 3: Allgemeines orthogonalisiertes thermisches Ellipsoid.

Die Form eines solchen thermischen Ellipsoides entspricht dem orthogonalisierten Schwingungsverhalten des Atoms, seine Grösse wird durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen fixiert. $\overline{OX}$, $\overline{OY}$ und $\overline{OZ}$ in Fig. 3 entsprechen den Hauptachsen. Ihre "Längen" betragen:

$$\overline{OX} = A (\langle u_x^2 \rangle)^{1/2}$$

$$\overline{OY} = A (\langle u_y^2 \rangle)^{1/2}$$

$$\overline{OZ} = A (\langle u_z^2 \rangle)^{1/2}$$

$\langle u_x^2 \rangle$ entspricht der mittleren quadratischen Auslenkung entlang $\overline{OX}$, u.s.f.

Der Faktor A wird durch die geforderte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bestimmt und ist tabelliert [12].

Die Länge eines Vektors vom Ellipsoid-Ursprung zu irgend einem Punkt P auf der Ellipsoid-Oberfläche (vg. Fig. 3) ist nicht proportional der mittleren quadratischen Auslenkung OP, sofern die Richtung des Vektors nicht mit einer Hauptachse übereinstimmt [13].

Um nun Schwingungskomponenten in beliebigen Richtungen x, y, z zu bestimmen, welche nicht mit den Hauptachsen des thermischen Ellipsoids koinzidieren, muss auf die orthogonalisierten Schwingungsparameter eine Transformations-Matrix A' angewendet werden, welche die Richtungskosinusse zwischen den gewünschten Richtungen und den Hauptachsen des thermischen Ellipsoids beinhaltet [11].

Auch dazu stehen verschiedene Rechenprogramme zur Verfügung, z.B. ORFFEC-1 (J. Ibers & G.B. Jameson 1978 [14]).

Berechnung von Jahn-Teller aktiven

Schwingungskomponenten $\langle \Delta d_i^2 \rangle_{JT}^{1/2}$

Um Jahn-Teller aktive Schwingungskomponenten zu bestimmen, müssen vom gesamten Schwingungsverhalten jene Terme separiert werden, welche andere Ursachen haben, d.h.:

- Einfluss der Schwingung des Zentralatoms auf die Ligandenschwingung
- Nicht durch den Jahn-Teller Effekt bedingte Vibrationen des Kristallgitters

Für statisch verzerrte ML_6 -Polyeder gilt in niedriger Punktsymmetrie [15]:

$$R_{JT}^2 = S_{2a}^2 + S_{2b}^2 = \sum_{i=1}^6 \Delta d_i^2$$

S_{2a}, S_{2b} : Komponenten der entarteten e_g -Verzerrung (Q_2, Q_3)

Δd_i : $d_{Me-L} - d_{Me-L}^O$

Abweichung der i-ten Me-L-Bindungslänge (d_{Me-L}) vom Mittelwert aller Me-L-Bindungslängen (d_{Me-L}^O)

R_{JT} : Jahn-Teller-Radius : Radialer Abstand vom Entartungspunkt $E(0,0)$ im $E(S_{2a}, S_{2b})$ -Potential

Für dynamisch verzerrte MeL_6 -Polyeder (Symmetrie O_h oder C_{3i}) wird $\Delta d_i = 0$. Hier lässt sich R_{JT} aus den aktiven thermischen Schwingungskomponenten $\langle \Delta d_i \rangle_{JT}$ bestimmen [15]:

$$R_{JT}^2 = \sum_{i=1}^6 \langle \Delta d_i^2 \rangle_{JT} = \sum_{i=1}^6 \langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{beob.}} - \sum_{i=1}^6 \langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{inaktiv}}$$

- $\langle \Delta d_i^2 \rangle_{JT}$: Aktive Jahn-Teller Schwingungsamplitude in Me-L-Bindungsrichtung
- $\langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{beob.}}$: Beobachtete Schwingungsamplitude in Me-L-Bindungsrichtung
- $\langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{inaktiv}}$: Schwingungsamplitude in Me-L-Bindungsrichtung, welche nicht vom dynamischen Jahn-Teller-Effekt verursacht wird.

Die Bedingung $\langle \Delta d_i \rangle_{JT} \gg \langle \Delta d_i \rangle_{\text{inaktiv}}$ ist auch in stark gekoppelten Jahn-Teller-Systemen nur selten erfüllt, daher darf bei der Berechnung von R_{JT} der Term $\sum_{i=1}^6 \langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{inaktiv}}$ nicht vernachlässigt werden.

Die aus einer Kristallstrukturbestimmung erhaltenen thermischen Schwingungsamplituden werden jedoch auch von Librations-, Translations- und Unordnungseffekten hervorgerufen, und es ist schwierig, die durch den dynamischen Jahn-Teller-Effekt bedingten Anteile davon zu separieren.

$\langle \Delta d_i^2 \rangle_{\text{inaktiv}}$ lässt sich dagegen relativ gut aus den thermischen Schwingungsamplituden isostruktureller Gitter mit nicht entartetem Grundzustand des Metallzentrums wie etwa Fe(III) an Stelle von Mn(III) annähern.

Als Hinweis für das Vorliegen eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes kann generell die Form der Ligandenschwingungsellipsoide gewertet werden:

In nicht Jahn-Teller aktiven oder statisch verzerrten Komplexen liegen die grössten Hauptachsen der Ligand-Ellipsoide quer zur Me-L-Bindungsrichtung (vgl. z.B. Fig. 12), da das Potential einer Beugeschwingung im allgemeinen flacher verläuft als dasjenige einer Streckerschwingung. Im Falle einer dynamischen Jahn-Teller-Verzerrung oszilliert der Bindungsabstand zwischen den zu den populierten Sekundärminima gehörenden statischen Werten [16], was sich bei genügend grossem Effekt in thermischen Ellipsoiden äussern kann, welche in Me-L-Bindungsrichtung ihre stärkste Komponente zeigen (vgl. z.B. Fig 13). Die entsprechenden Beugeschwingungen senkrecht zur Me-L-Bindungsrichtung sollten durch diese Oszillation nicht stark angeregt werden. Wird diese Schwingung signifikant, so könnte sie es erlauben, zwischen dynamisch verzerrten Polyedern und statisch verzerrten, jedoch im Kristall statistisch verteilten, zu unterscheiden.

Es ist jedoch äusserst schwierig, aus thermischen Parametern zwischen dem dynamischen Fall und einer statisch statistischen Verteilung zu unterscheiden.

In Fig. 4 ist eine 2-dimensionale Fourier-Synthese dargestellt, welche zeigt, dass unter Umständen statisch statistisch verteilte und dynamische Teilchen eine nahezu identische Elektronendichteverteilung zeigen:

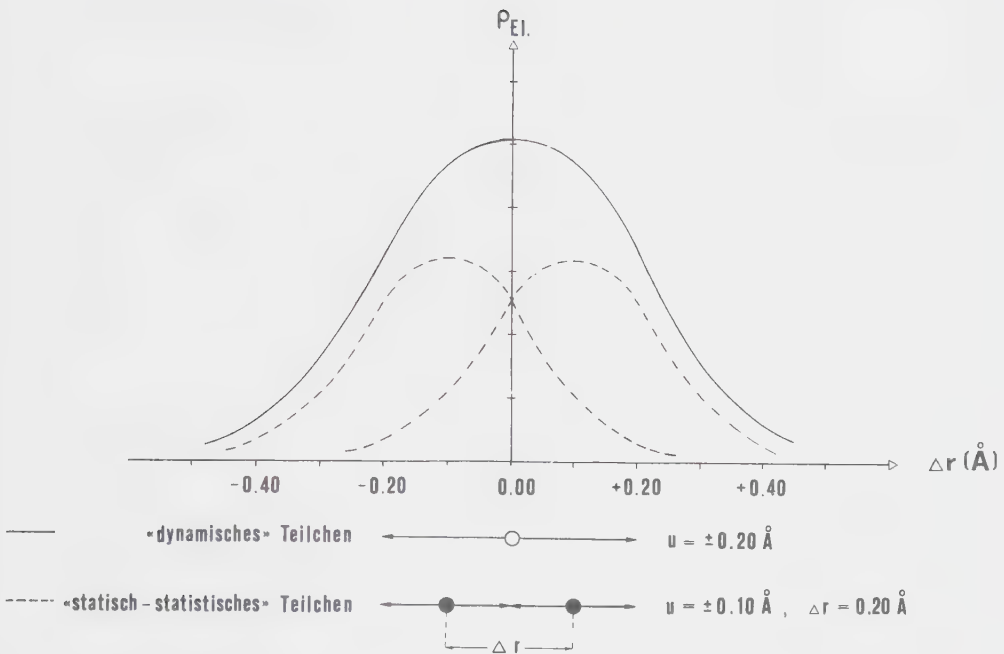


Fig. 4: 2-dimensionale Elektronendichteverteilung einer statisch-statistischen und einer dynamischen Teilchenverteilung (vgl. Text).

Röntgenographisch lässt sich ein Teilchen, welches dynamisch ungeordnet ist, nicht von einem Teilchen unterscheiden, welches statisch um den selben Betrag ungeordnet ist.

Gerade dies würde aber für "dynamisches" oder "statisch-statistisch" verzerrtes Jahn-Teller-System zumindest in Me-L-Bindungsrichtung zutreffen.

Fig. 4 zeigt, dass im 2-dimensionalen Beispiel die Superposition der Teilelektronendichten des statistisch um 0.20 Å ungeordneten Teilchens nicht von der Elektronendichteverteilung des dynamisch um 0.20 Å ungeordneten Teilchens unterscheidbar ist.

1.2.2. Hinweise aus thermoanalytischen Messungen

Bei Raumtemperatur statische Jahn-Teller-Systeme können beim Erwärmen unter Erleidung einer Phasenumwandlung in dynamische Systeme übergehen. Bei Komplexen kann dies jedoch oft nicht beobachtet werden, wenn Zersetzung eintritt, bevor die Wechselwirkungen zwischen statisch verzerrten Polyedern im Gitter durch Dynamisierung überwunden werden können. Bei stabilen Metalloxiden wie z.B. Mn_3O_4 , welches bei 1172°C eine reversible Phasenumwandlung tetragonal $\rightleftharpoons$ kubisch mit einer Umwandlungsenthalpie von $18.83 \frac{\text{KJ}}{\text{Mol}}$ zeigt, lassen sich solche Effekte beobachten [17].

Systeme wie $[\text{Me}(\text{III})(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ mit $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$ liegen bei Raumtemperatur in der dynamischen Phase vor, welche sich durch Abkühlen der Verbindungen in eine statische überführen lässt.

Thermoanalytische Methoden erweisen sich bei der Untersuchung von Jahn-Teller-Effekten der röntgenographischen Untersuchung in gewissen Feinheiten überlegen. Sie erfassen mit hoher Empfindlichkeit sämtliche Änderungen im Gitterverband, welche mit Wärmeeffekten verbunden sind. Vorgänge, bei denen sich die Atomanordnung nur sehr wenig oder gar nicht ändert (vgl. 2.2.4.) entgehen dagegen der strukturellen Erfassung.

Allerdings ist die exakte Interpretation solcher Ergebnisse allein aufgrund von Enthalpieänderungen praktisch unmöglich. Hier muss versucht werden, mit weiteren temperaturabhängigen Messungen (ESR- und IR-Spektroskopie) ergänzende Aussagen zu machen.

Die bei einer Phasenumwandlung des Typs dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischer J.T. Effekt auftretenden Enthalpieänderungen ΔH können zwei Effekten zugeordnet werden:

1. Effektive Ent- bzw. Dynamisierung der involvierten Me-Polyeder, d.h. $[\text{MnF}_6]^{3-}$
2. Reaktion des gesamten Gitterverbandes auf die neuersterischen Anforderungen der Jahn-Teller-Polyeder

Diese beiden Effekte müssen nicht *à priori* konzertiert ablaufen (vgl. dazu 1.2.4. und 1.4. bis 1.6.). Die Reaktion des Gitterverbandes (2.) ist sehr stark von der unter (1.) induzierten Veränderungen und in isotypen Systemen von den exakten sterischen Verhältnissen in den Gittern abhängig, also auch zum Beispiel von kleinen Unterschieden in analogen Bindungslängen (vgl. hierzu 1.6.).

Ausserdem müssen auch solche Gittereffekte berücksichtigt werden, die nicht durch den J.T. Effekt bedingt sind. Diese sind jedoch leicht im Vergleich mit den Jahn-Teller-inaktiven Systemen zugänglich.

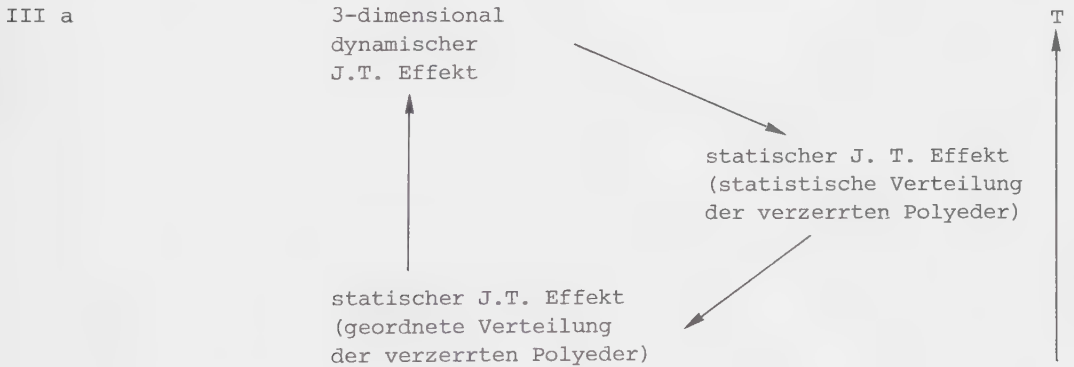
Thermoanalytische Messmethoden können komplementäre Aussagen (zu röntgenographischen Untersuchungen) über die Art der Phasenumwandlung vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt machen. Prinzipiell sind folgende abgestufte Möglichkeiten denkbar:

I	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (geordnete Verteilung der verzerrten Polyeder)		
II	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (statistische Verteilung der verzerrten Polyeder)		
III	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (statistische Verteilung der verzerrten Polyeder)	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (geordnete Verteilung der verzerrten Polyeder)
IV	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	2-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (geordnete Verteilung der verzerrten Polyeder)
V	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	2-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (statistische Verteilung der verzerrten Polyeder)
VI	3-dimensional dynamischer J.T. Effekt	$\rightleftharpoons$	inkommensurable Struktur der "Zwischenphase"	$\rightleftharpoons$	statistischer J.T. Effekt (geordnete Verteilung der verzerrten Polyeder)

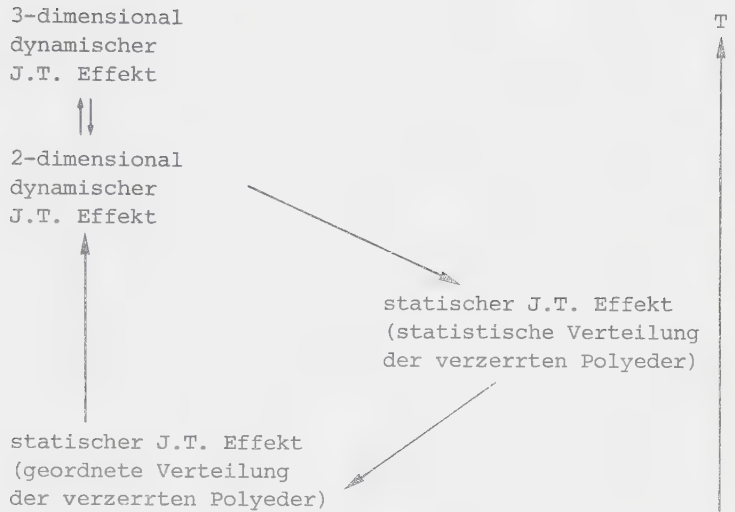
Ausserdem könnte auch eine statisch-statistische Verteilung der involvierten Polyeder als "Hochtemperaturphase" auftreten (vgl. Fig. 4), welche ihrerseits bei genügender Abkühlung in eine statisch geordnete Phase übergehen könnte:

VII	statischer J.T. Effekt (statistische Verteilung der verzerrten Polyeder)	$\rightleftharpoons$	statischer J.T. Effekt (geordnete Verteilung der verzerrten Polyeder)
-----	--	----------------------	---

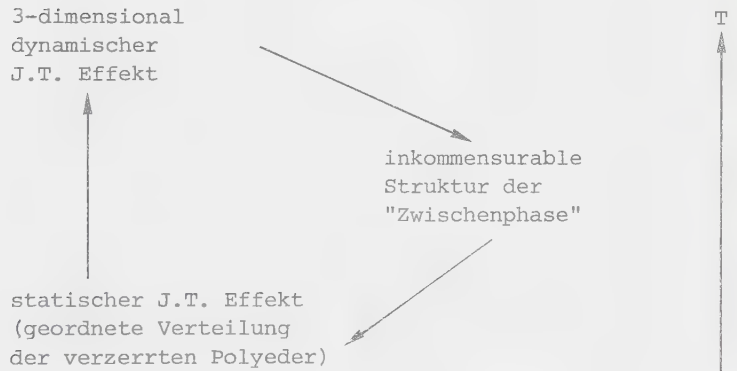
Bei den in III, V und VI postulierten Uebergängen zwischen geordneten und ungeordneten Phasen mit statischem J.T. Effekt stellen sich die Fragen betreffend Reversibilität. Sofern diese nicht voll gegeben ist, wären auch Kreisprozesse folgender Art denkbar:



V a



VI a



Diese Varianten liessen sich zum Teil mittels Kombination von thermoanalytischen und röntgenographischen Messmethoden unterscheiden:

Experiment System	Anzahl Enthalpie- änderungen DSC		Anzahl beobachteter Phasen [Pulver-Röntgen]	
	Aufheizen	Abkühlen	Aufheizen	Abkühlen
I	1	1	2	2
II	1	1	1	1
III	2	2	2	2
III a	1	2	2	2
IV	2	2	3	3
V	3	3	3 (4?)	3 (4?)
V a	2	3	3	3 (4?)
VI	2	2	2 (3?)	2 (3?)
VI a	1	2	2	2 (3?)
VII	1	1	1	1

Tab. 2: Grundsätzliche Möglichkeiten der experimentellen Unterscheidung von verschiedenen Varianten des Phasenüberganges vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt

1.2.3. Hinweise aus spektroskopischen Untersuchungen

Verzerrte Koordinationspolyeder um Mn(III) und Cu(II) lassen sich spektroskopisch leicht nachweisen:

Anstelle eines einzigen elektronischen Ueberganges für einen oktaedrischen Satz von Liganden treten bei der Punktgruppe D_{4h} deren drei auf. Fig. 5 zeigt die Verschiebung der Termlagen für das ^5D -System des Mn(III) bei tetragonaler Verzerrung und die in der Folge auftretenden drei Ligandenfeldübergänge.

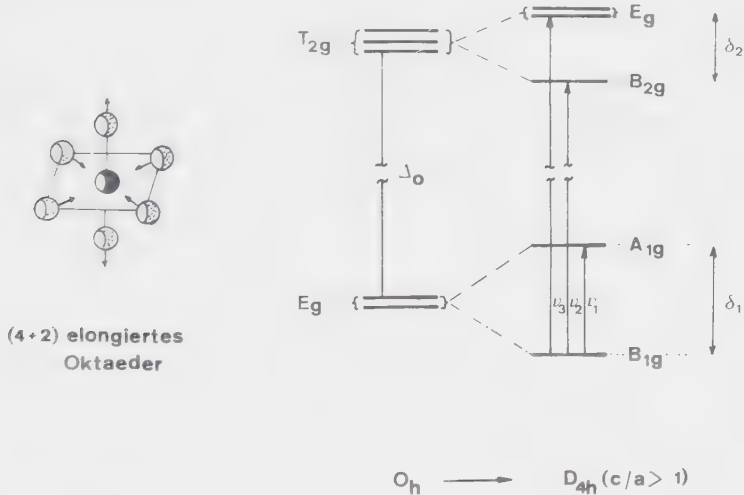


Fig. 5: Termschema eines ^5D -Systems in tetragonal verzerrter Umgebung

Die drei auftretenden elektronischen Uebergänge der Punktgruppe D_{4h} können wie folgt zugeordnet werden:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= B_{1g} \longrightarrow A_{1g} \\ \nu_2 &= B_{1g} \longrightarrow B_{2g} \\ \nu_3 &= B_{1g} \longrightarrow E_g \end{aligned}$$

Bei schwacher tetragonaler Verzerrung beobachtet man im sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereich nur zwei Uebergänge (ν_1 ist zu langwellig).

Infolge der sehr kurzen Messzeit von ca. 10^{-14} sec können die Elektronenspektren auch bei dynamischen Jahn-Teller-Systemen die "momentan" verzerrten Poyeder anzeigen.

Analog findet man bei Elektronenspin-Resonanz-Spektren eine charakteristische Anisotropie des g-Faktors [15]. Es sei hier nicht weiter auf diese Methode eingegangen, da an unseren Systemen noch keine derartigen Messungen vorgenommen wurden.

Mit spektroskopischen Untersuchungen im Infrarot-Bereich 200 und 800 cm^{-1} lassen sich aus Anzahl und Lage der Deformations- und Valenzschwingungsbanden Aussagen über die Lagesymmetrie des Jahn-Teller-Ions machen [4].

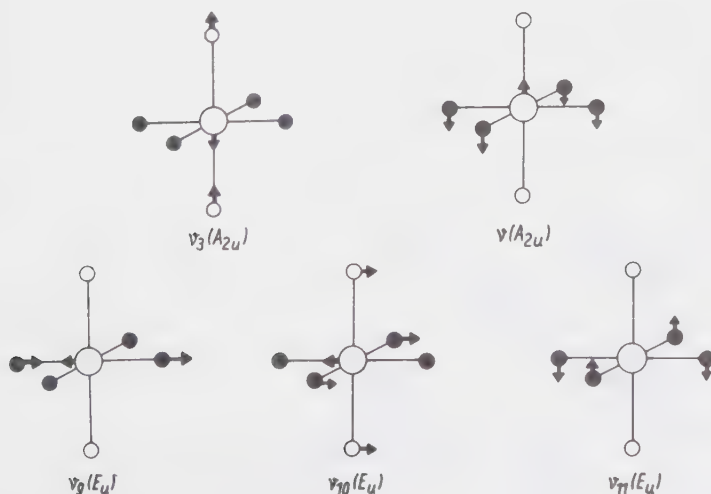


Fig. 6: Schematische Schwingungsformen eines verzerrten Oktaeders der Symmetrie D_{4h} . Von den entarteten Schwingungen (E_u) ist nur je eine Komponente gezeichnet. (Aus [4]).

1.2.4. Mehrstufige Uebergänge zwischen dynamischen und statischem Jahn-Teller-Effekt

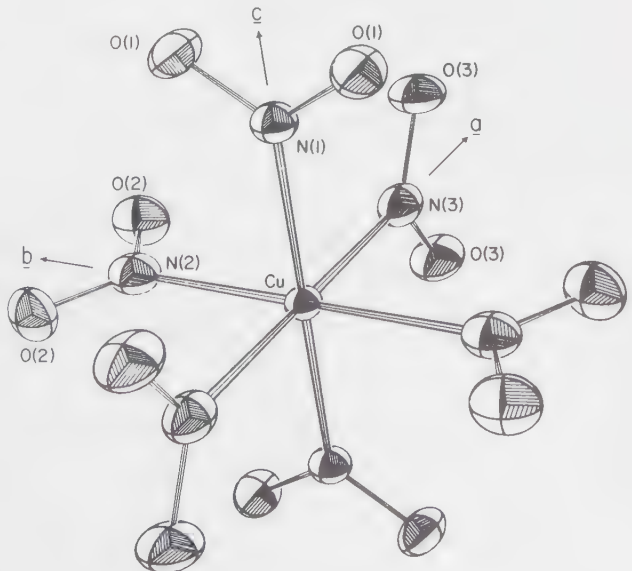
Wird ein dynamisches Jahn-Teller-System abgekühlt, so überwiegen unterhalb einer bestimmten Temperatur kooperativ-elastische Wechselwirkungen zwischen den dynamisch verzerrten Polyedern, so dass der dynamische Effekt zu einem statischen einfriert.

Der Uebergang vom dynamischen zum statischen Jahn-Teller-Effekt kann in mehreren Stufen erfolgen. Dieses Phänomen wurde von Reinen [20] dahingehend erklärt, dass sich die kooperativ-elastischen Wechselwirkungen schrittweise in Funktion der Temperatur im Gitter auswirken:

3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ 2-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischer J.T. Effekt

Diese Erklärung wird durch eine Kristallstrukturbestimmung an $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ im zweidimensional-dynamischen Zustand, welcher im Fall dieser Verbindung bei Raumtemperatur vorliegt, gestützt: zwei "statische" und vier "dynamische" Cu-N-Bindungen innerhalb der (001)-Ebene [21]:

Fig. 7: $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$
aus $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$.
Statisch (2+4)-gestauch-
tes Oktaeder bzw.
2-dimensional dynamisches
Jahn-Teller-System [21]



Als Alternative zu der eingangs erwähnten Erklärung ist der Vorschlag von Cowan und Zuckermann (1975 [19]) zu verstehen:

Die Autoren ordnen den Effekt bei höherer Temperatur der eigentlichen Jahn-Teller-Phasenumwandlung (1. Ordnung) dynamisch $\rightleftharpoons$ statisch zu, welche auch mit röntgenographischen Methoden festgestellt werden kann. Beim weiteren Abkühlen des Systems wird ein anharmonischer Schwingungsbeitrag 3. Ordnung wirksam, welcher das Gitter destabilisiert. Der Umwandlungspunkt bei tieferer Temperatur soll einer Restabilisierung des Gitters durch einen anharmonischen Term 4. Ordnung entsprechen.

Diese anharmonischen Wechselwirkungen 3. und 4. Ordnung für einen $[\text{MeL}_6]$ -Cluster in einem kubischen System lassen sich qualitativ durch anharmonische Potentiale eines einzelnen Atoms in kubischer Lagesymmetrie annähern:

Der allgemeine Ausdruck für einen Oszillator mit Termen 1. bis 4. Ordnung lautet [13]:

$$V(u) = V_0 + 1/2 \alpha (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + \beta \cdot u_1 \cdot u_2 \cdot u_3 + \gamma u^4 + \delta (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - 3/5 u^4)$$

Beinhaltet die Punktsymmetrie dieses Atoms ein Symmetriezentrum, so darf kein anharmonischer Term 3. Ordnung auftreten, dh.

$$V(u) = V_0 + 1/2 \alpha (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) + \gamma u^4 + \delta (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - 3/5 u^4)$$

V = gesamter Potentialverlauf in Funktion von u

V_0 = von u unabhängiger Teil des Potentials

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = isotrope Kraftkonstanten

u_i = kartesische Koordinaten von u

$$u = (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^{1/2}$$

Eine positive Kraftkonstante entspricht im allgemeinen einem steileren Potentialverlauf. In höheren Termen kann jedoch der Wert der Kraftkonstanten auch Aussagen über die Form der betreffenden Schwingung machen: So entspricht ein positives δ im anharmonischen Term 4. Ordnung einer Deformation in Form von sechs Keulen in Richtung $[100]$, welche den Oktaederachsen entspricht. Dies tritt bei kubischen Systemen mit Kochsalz-Struktur auf. Cäsiumchlorid-Strukturtypen zeigen ein negatives δ , was sich analog in acht Keulen entlang $[111]$ äussert. Diese Verhältnisse werden durch Fig. 8 illustriert.

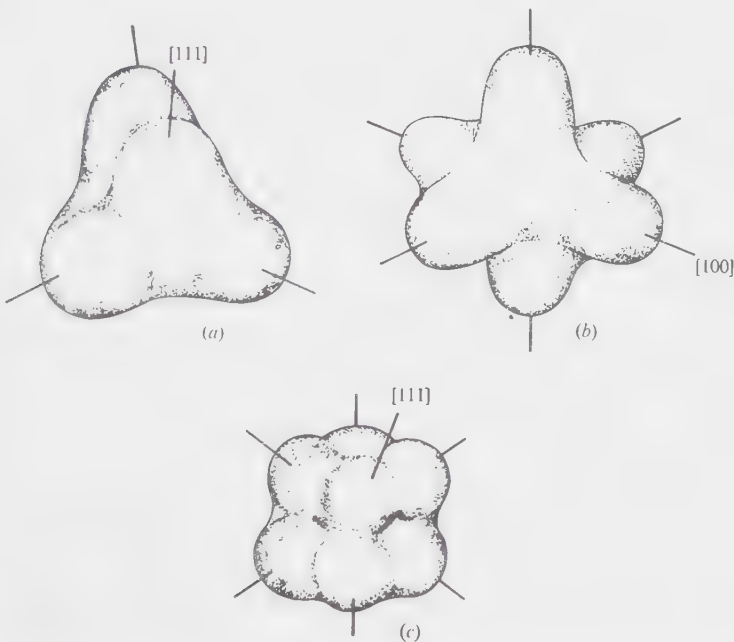


Fig. 8: Veränderung einer isotropen Potentialfunktion für ein Atom in kubischer Lagesymmetrie durch Schwingungsterme höherer Ordnung [13].

(a) durch einen anharmonischen Term

$$3. \text{ Ordnung } V(u) = V_0 + \beta \cdot u_1 \cdot u_2 \cdot u_3$$

(für Lagesymmetrien O_h , T_h , C_{3i} , D_{2h} etc. verboten).

(b) durch einen anharmonischen Term

$$4. \text{ Ordnung } V(u) = V_0 + \delta(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u_4^4), \text{ mit } \delta > 0.$$

(c) durch einen anharmonischen Term

$$4. \text{ Ordnung } V(u) = V_0 + \delta(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u_4^4), \text{ mit } \delta < 0.$$

Die Ueberlegungen von Cowan und Zuckermann stützen sich auf experimentelle Daten an den Systemen $K_2PbCu(NO_2)_6$ und $Tl_2PbCu(NO_2)_6$.

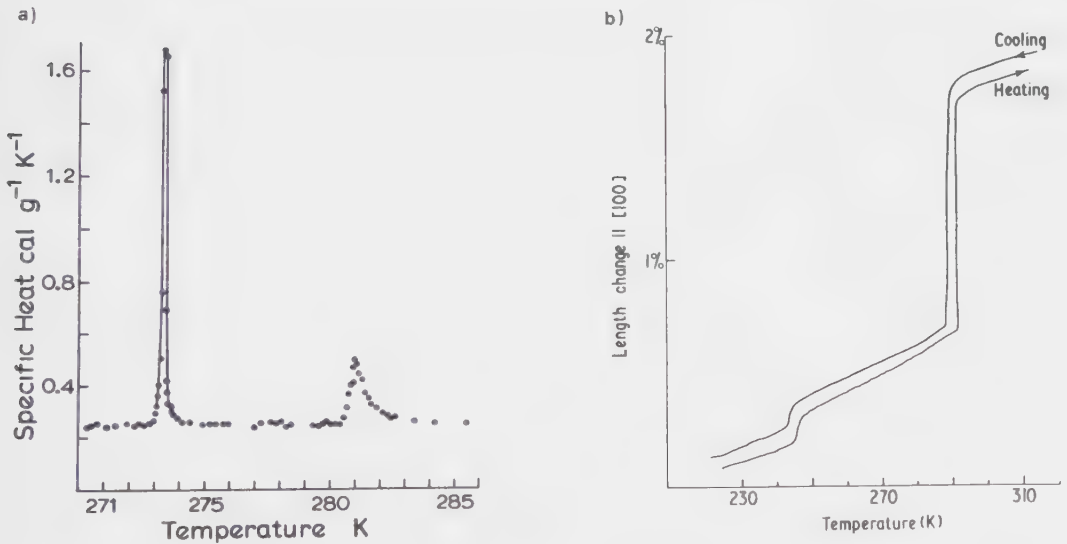


Fig. 9: a) Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von $K_2PbCu(NO_2)_6$ [23].

b) Temperaturabhängigkeit der relativen Längenänderung eines Kristalls von $Tl_2PbCu(NO_2)_6$ entlang a [24].

Obgleich das Kupfer-Ion in diesen Strukturen eine kubische Lage-symmetrie besitzt, wird das Verbot für anharmonische Terme

3. Ordnung durch die Orientierung der sechs NO_2^- -Gruppen aufgehoben (vgl. unten).

Für die von uns untersuchten Mn(III)-Systeme (vgl. 1.3. bis 1.6.) wäre ein anharmonischer Term 3. Ordnung nur dann zulässig, wenn die C_{3i} -Lagesymmetrie der Mangan-Ionen durch Inkommensurenz des Gitters aufgehoben würde.

1976 konnten Noda, Mori und Yamada [25] zeigen, dass bei dem von Cowan und Zuckermann [19] postulierten totalsymmetrischen A_{1g}^- Uebergang von Phase II nach Phase III bei $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ doch eine makroskopische Symmetrierniedrigung stattfindet:

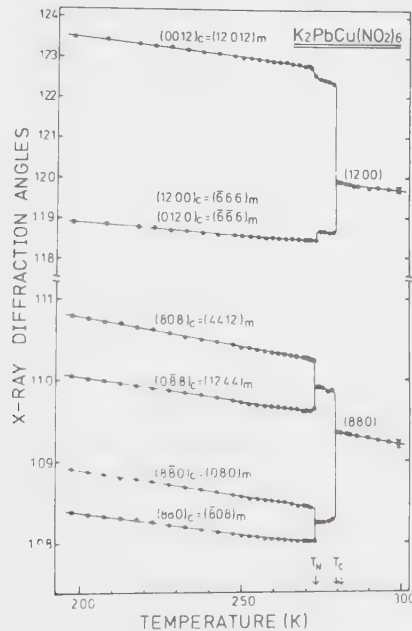


Fig. 10: Aufspaltung der kubischen Reflexe (880) und (12 0 0) von $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ in Funktion der Temperatur [25].

1977 bestimmten Joesten, Takagi und Lenhert [26] die vollständige Kristallstruktur von $K_2PbCu(NO_2)_6$ im Temperaturbereich zwischen den beiden thermoanalytisch beobachteten Phasenumwandlungen. Die gefundenen geometrischen und thermischen Parameter entsprechen einer 2-dimensional dynamischen Verteilung der CuN_6 -Polyeder. Somit würde sich $K_2PbCu(NO_2)_6$ analog zu $Rb_2PbCu(NO_2)_6$ verhalten, was das Postulat von Reinen stützt.

Phase Kriterium	I	II	III
Temperatur	$T > 300K$	$250K < T < 300K$	$T < 250K$
Raumgruppe	Fm3	Fmmm	$C\bar{1}$?
Lagesymmetrie des Cu	$T_h - m3$	$D_{2h} - mmm$	?
Polyeder-Verzerrung	dynamisch	(2+4)gestaucht	?
Cu-N-Abstände [Å]	$6 \times 2.111(4)$	$4 \times 2.158(10)$ $2 \times 2.058(9)$	?

Tab. 3: Struktur und Polyederverzerrung
von $K_2PbCu(NO_2)_6$ bei verschiedenen
Temperaturen [25,26].

1978 vermuteten wiederum Noda, Mori und Yamada [27], dass die bei der Strukturbestimmung von Joesten [26] gewählte Raumgruppe Fmmm nur einer zeitlich mittleren Verteilung der Atome entspricht. In Wirklichkeit lägen inkommensurable Gitter vor. Phase II zeigt daher eine niedrigere Symmetrie als Fmmm (orthorhombisch). Die wahre Symmetrie liesse sich durch Phononen beschreiben, welche das Gitter entlang [110] modulieren:

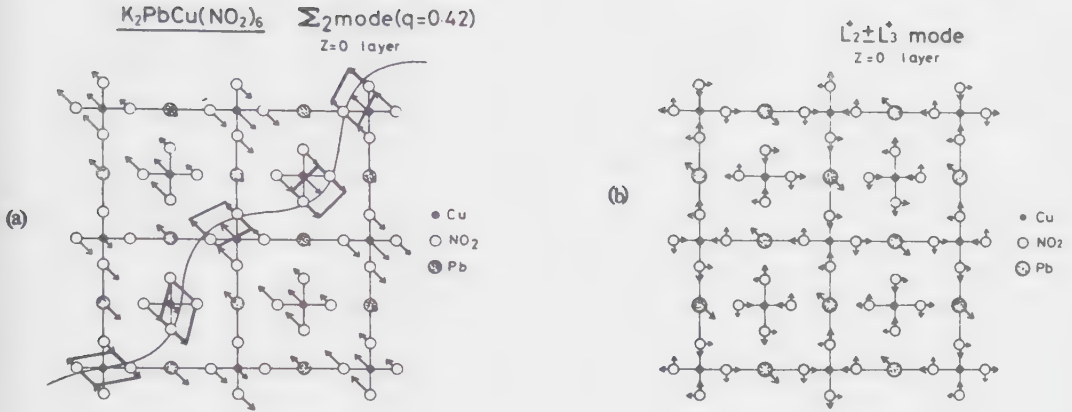


Fig. 11: Modulation des Gitters von $K_2PbCu(NO_2)_6$ durch Phononen
a) $\vec{K} = (0.42/0.42/0)$ b) $\vec{K}' = (0.5/0.5/0.5)$

Die lokale Verzerrung des $Cu(NO_2)_6$ -Polyeders ist mit dem gefundenen Wert von $\vec{K} = (0.42/0.42/0)$ sehr ähnlich $\vec{K}' = (0.5/0.5/0.5)$, was einer Verdoppelung aller Achsen der Elementarzelle entspricht.

	Unit cell	Prim. cell	Space group
Phase I	$a=[100]_c$ $b=[010]_c$ $c=[001]_c$ $a=10.692 \text{ \AA} (300 \text{ K})$ $z=4$	$a=\frac{1}{2}[110]_c$ $b=\frac{1}{2}[011]_c$ $c=\frac{1}{2}[101]_c$ $z_0=1$	Fm3 (Fm3)
Phase II	$a' \cong [100]_c$ $b' \cong [010]_c$ $c' \cong [001]_c$ $a'=b'=10.747 \text{ \AA}$ $c'=10.495 \text{ \AA} (275 \text{ K})$ $z=4$		incommensurate structure (Fmmm) (F4/m)
Phase III	$a' \cong \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}2]_c$ $b' \cong \frac{1}{2}[110]_c$ $c' \cong \frac{1}{2}[112]_c$ $\alpha' = \beta' = 90^\circ$ $\beta' \neq 90^\circ$ $z=4$ $a' = 13.030 \text{ \AA} \pm 0.010$ $b' = 7.591 \text{ \AA} \pm 0.002$ $c' = 12.956 \text{ \AA} \pm 0.010$ $\beta' = 71.75^\circ \pm 0.03 (250 \text{ K})$	$a' \cong \frac{1}{2}[110]_c$ $b' \cong \frac{1}{2}[011]_c$ $c' \cong \frac{1}{2}[1\bar{1}2]_c$ $\alpha', \beta', \gamma' \neq 90^\circ$ $z_0=2$	C1 (C2/n)

Tab. 4: Elementarzellen der drei Phasen von $K_2PbCu(NO_2)_6$ bezüglich der kubischen Hochtemperaturphase.

Die Pseudosymmetrie (ohne Orientierung der NO_2^- -Ionen) ist in Klammern angegeben. (Aus [27]).

Für $[Rh(NH_3)_6][MnF_6]$ und $[Co(NH_3)_6][MnF_6]$, wo der Uebergang vom dynamischen J.T. Effekt zum statischen J.T. Effekt in zwei Stufen vor sich geht (vgl. 1.4. und 1.6.), ist die Kenntnis der entsprechenden Problematik beim System $Me_2PbCu(NO_2)_6$, $Me = K, Rb, Cs, Tl$, insofern notwendig, als in beiden Systemen die Zuordnung der wahren Symmetrie über den Mechanismus der Phasenumwandlung entscheidet.

1.3. Strukturelle Erfassung der Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh, Co, Cr}; \text{Me}_{ii} = \text{Mn, Fe}$

1.3.1. Bestimmung der Kristallstrukturen

System Kriterium	$\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Me}_{ii} = \text{Mn}$	$\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Me}_{ii} = \text{Fe}$	$\text{Me}_i = \text{Co}, \text{Me}_{ii} = \text{Mn}$	$\text{Me}_i = \text{Co}, \text{Me}_{ii} = \text{Fe}$
Verwendeter Einkristall	0.12x0.07x0.11 mm	0.045x0.070x0.089 mm	0.066x0.092x0.104 mm	0.144x0.089x0.022 mm
Elementarzelle	kubisch a=10.048(2) Å	kubisch a=10.062(2) Å	kubisch a=9.963(2) Å	kubisch a=9.964(2) Å
Auslöschungen	$hk0: h = 2n+1$ $h0\ell: \ell = 2n+1$ $0k\ell: k = 2n+1$			
Raumgruppe	$\text{Pa}\bar{3} - T_h^6$ (Nr. 195), $z = 4$			
Dichte (berechnet)	$2.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
linearer Absorptionskoeffizient	29.6 cm^{-1}	31.1 cm^{-1}	31.5 cm^{-1}	33.0 cm^{-1}
Messmethode	$\theta - 2\theta - \text{scan}$			
Messbereich	$(1.8 + 0.692 \sin \theta)^\circ$			
Scanbreite	$\{2\theta 2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ\}$			
Scangeschwindigkeit	$1^\circ/\text{min}$			
Messung des Untergrunds auf jeder Seite des scans	je 20 sec			
Korrekturfaktoren für Absorption	1.22 bis 1.31	1.16 bis 1.19	1.24 bis 1.29	1.09 bis 1.29
Anzahl Reflexe inkl. Standardreflexe	2634	2667	2609	5183 ^{a)}
Anzahl Reflexe exkl. Standardreflexe	2296	2345	2268	4383 ^{a)}
unabhängige Reflexe	499	505	489	488
beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	281	254	224	143

Tab. 5: Messbedingungen und Reflexstatistik für $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$

a) Zwei Datensätze

Einkristalle wurden nach Angaben von Wieghardt und Siebert hergestellt [4,28]. Sämtliche Datensätze wurden an einem "PICKER-FACS-I" Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter Mo-K_{α} -Strahlung aufgenommen.

Alle Berechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem X-RAY Programmsystem (Stewart, Kundell & Baldwin 1972 [29]) auf einer CDC 6400/6500 Grossrechenanlage der ETH Zürich ausgeführt. Die atomaren Streufaktoren für Rh^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , F^{-} und H^{O} wurden nach Cromer und Mann [30] berechnet.

Die Lagen der Schweratome Me_i^{3+} (Rh^{3+} bzw. Co^{3+}) und Me_{ii}^{3+} (Mn^{3+} bzw. Fe^{3+}) konnten aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt werden.

Die Me_i^{3+} besetzen die spezielle Lage 4b (1/2,1/2,1/2) die Me_{ii}^{3+} die spezielle Lage 4a (0,0,0).

Die Positionen der Atome N, F und H (Lage 24d) wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Einführung von anisotropen thermischen Schwingungsparametern für F^{-} und N^{O} sowie Anwendung von "Full Matrix" Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen führte zu sehr guten Uebereinstimmungen von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren (vgl. Tab. 12).

Der gewichtete R-Wert ist dabei wie folgt definiert:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2}{\sum w_i |F_{O_i}|^2}}$$

Dabei wurde die Funktion

$$\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2$$

minimalisiert, wobei

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{F_{O_i}}^2}$$

der Gewichtung der einzelnen Reflexe entspricht, die aus der Zählstatistik der Datensammlung abgeleitet wurde.

Ausserdem wurden zur Berechnung der Jahn-Teller aktiven Schwingungsbeiträge von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ Daten von Wieghardt & Weiss (1972, [6]) herangezogen.

Tab. 6: Atomkoordinaten und thermische Parameter von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	B [$\text{\AA}^2$]
Mn^{3+}	4a	0	0	0							1.50
Rh^{3+}	4b	5000	5000	5000							1.29
F^-	24d	1142(2)	1412(2)	9369(2)	3496(116)	3167(111)	3249(115)	-370(105)	-152(119)	331(106)	2.61*
N^0	24d	3714(4)	1415(4)	731(4)	2443(201)	2546(210)	3118(201)	-228(151)	-371(193)	-173(184)	2.13*
H_1^0	24d	2291(40)	1277(38)	439(41)							3.66
H_2^0	24d	4016(46)	2060(41)	513(47)							3.89
H_3^0	24d	3778(46)	1354(46)	1613(50)							4.09

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter U_{ij} mit 10^5 multipliziert.

* Die B-Werte der Atome F^- und N^0 vor der anisotropen Verfeinerung.

Tab. 7: Atomkoordination und thermische Parameter von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$B [\text{\AA}^2]$
Fe^{3+}	4a	0	0	0							1.31
Rh^{3+}	4b	5000	5000	5000							1.10
F^-	24d	1141(2)	1409(2)	9375(2)	2801(119)	2237(116)	2801(119)	-912(108)	-48(127)	445(110)	2.06*
N^{O}	24d	3718(4)	1418(4)	735(4)	2130(196)	2597(207)	2563(189)	-180(169)	100(205)	1(191)	1.92*
H_1^{O}	24d	3032(54)	1310(55)	567(57)							4.43
H_2^{O}	24d	3877(64)	2043(52)	517(62)							4.43
H_3^{O}	24d	3799(60)	1386(60)	1630(66)							4.43

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter U_{ij} mit 10^5 multipliziert.

* Die B-Werte der Atome F^- und N^{O} vor der anisotropen Verfeinerung.

Tab. 8: Atomkoordinaten und thermische Parameter von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$B [\text{\AA}^2]$
Mn^{3+}	4a	0	0	0							1.66
Co^{3+}	4b	5000	5000	5000							1.45
F^-	24d	1170(3)	1410(2)	9370(2)	3849(150)	3331(153)	3022(167)	-241(153)	-239(164)	-323(182)	2.69*
N^{O}	24d	3795(4)	1367(4)	706(5)	2445(193)	2269(213)	3732(267)	112(216)	258(252)	-529(258)	2.22*
H_1^{O}	24d	2977(47)	1315(46)	602(49)							3.49
H_2^{O}	24d	3883(59)	2062(47)	506(57)							3.49
H_3^{O}	24d	3661(49)	1596(50)	1766(52)							3.49

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter U_{ij} mit 10^5 multipliziert.

* Die B-Werte der Atome F^- und N^{O} vor der anisotropen Verfeinerung.

Tab. 9: Atomkoordinaten und thermische Parameter von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	$B [\text{\AA}^2]$
Fe^{3+}	4a	0	0	0							2.04
Co^{3+}	4b	5000	5000	5000							1.04
F^-	24d	1144(5)	1433(5)	9363(5)	2048(280)	1850(261)	3122(322)	140(253)	-296(281)	115(277)	1.85*
N^0	24d	3761(8)	1341(9)	696(8)	2500(443)	1702(384)	1746(417)	755(366)	389(414)	-358(375)	1.57*
H_1^0	24d	3137(91)	1299(91)	387(108)							4.43
H_2^0	24d	3919(91)	2247(99)	576(91)							4.43
H_3^0	24d	3721(94)	1562(110)	1611(115)							4.43

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter U_{ij} mit 10^5 multipliziert.
 * Die B-Werte der Atome F^- und N^0 vor der anisotropen Verfeinerung.

Tab. 10: Atomkoordinaten und thermische Parameter von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ [6]

Atom	Lage	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B [Å] ²
Mn ³⁺	4a	0	0	0							1.43
Cr ³⁺	4b	5000	5000	5000							1.33
F ⁻	24d	1138(2)	1403(2)	8378(2)	705(25)	698(25)	689(26)	-54(21)	-301(20)	-6(21)	-
N ⁰	24d	3707(3)	1415(3)	742(3)	495(30)	454(30)	645(33)	21(25)	31(26)	-74(26)	-
H ⁰ ₁	24d	1540(59)	1658(63)	3634(38)							3.0
H ⁰ ₂	24d	1419(47)	424(44)	2877(47)							1.2
H ⁰ ₃	24d	2149(51)	524(50)	3891(47)							1.5

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter β_{ij} mit 10^5 multipliziert.

Tab. 11: Atomkoordinaten und thermische Parameter von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ [6]

Atom	Lage	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B [$\text{\AA}^2$]
Fe^{3+}	4a	0	0	0							1.03
Cr^{3+}	4b	5000	5000	5000							0.97
F^-	24d	1138(1)	1408(1)	9375(1)	545(13)	478(12)	549(13)	-170(10)	10(10)	68(10)	-
N^{O}	24d	3707(2)	1418(2)	741(2)	365(14)	375(14)	568(16)	34(11)	31(11)	-74(26)	-
H_1^{O}	24d	1559(44)	1687(45)	3631(43)							1.2
H_2^{O}	24d	1389(48)	546(47)	2862(48)							1.4
H_3^{O}	24d	2180(50)	520(49)	3820(47)							1.6

Sämtliche Atomkoordinaten sind mit 10^4 , die thermischen Parameter β_{ij} mit 10^5 multipliziert.

Verbindung	R	R_w
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	0.030	0.019
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$	0.025	0.018
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	0.032	0.020
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$	0.082	0.027
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, [6]	0.034	0.030
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$, [6]	0.045	0.034

Tab. 12: Zuverlässigkeitsindexe R , R_w
der Kleinst-Quadrate Verfeinerungen.

Diskussion der Strukturen

Sämtliche Strukturen der $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$ mit $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}$ und $\text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$ sind isotyp. Sie enthalten diskrete Komplexe-
ionen des Typs $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Me}_{ii}\text{F}_6]^{3-}$, deren Zentralatome
die Punktlagen eines Kochsalzgitters besetzen. Dieser Struktur-
typ wurde bereits von Watanabe für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{TiX}_6]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$
[32] und von Wieghardt und Weiss für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MeF}_6]$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$
[6] gefunden.

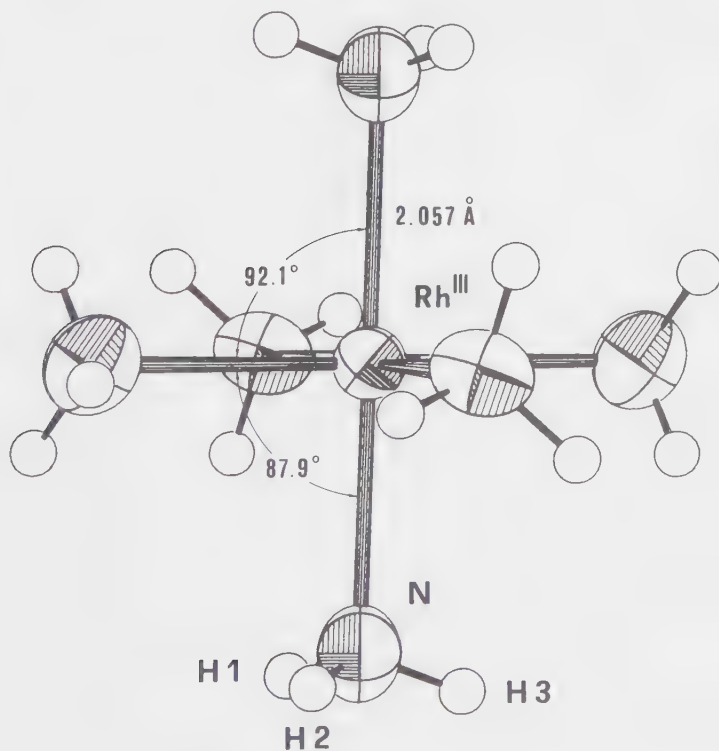


Fig. 12: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ aus der Struktur von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$
als Beispiel für $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

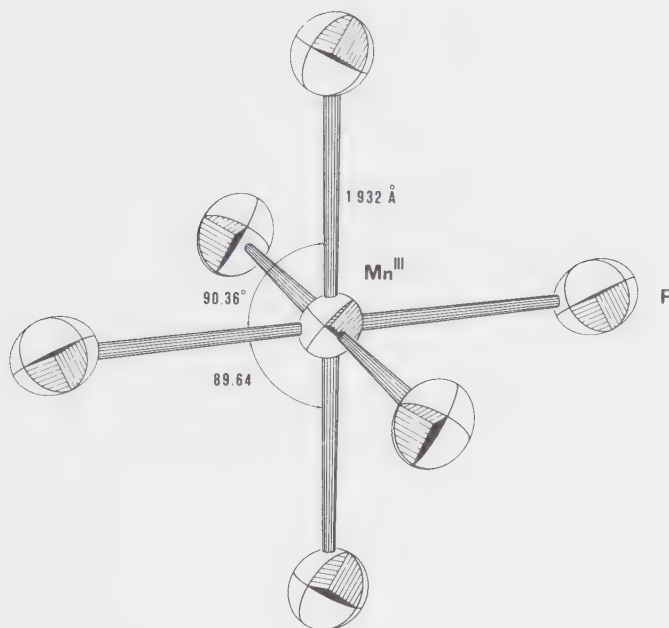


Fig. 13: $[\text{MnF}_6]^{3-}$ aus der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ als Beispiel für $[\text{Me}_{\text{ii}}\text{F}_6]^{3-}$.

Die $[\text{Me}_{\text{i}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Oktaeder sind bezüglich der Bindungswinkel jeweils leicht verzerrt:

Die Abweichungen von 90° betragen im Maximum 2.5° . In den $[\text{Me}_{\text{ii}}\text{F}_6]^{3-}$ Oktaedern treten nur sehr geringfügige Abweichungen vom rechten Winkel auf. Sie betragen maximal 0.4° . Die Lage-symmetrie der beiden Me^{3+} ist somit $\text{C}_{3\text{i}}$.

Diese beiden diskreten Komplexionen sind über ein Wasserstoffbrückensystem verknüpft. Daher sind die NH_3 -Gruppen im Gitterverband bezüglich Rotation fixiert, was sich auch mit IR-Spektren zeigen lässt [4].

Die auftretenden Wasserstoffbrücken sind relativ lang und stark asymmetrisch.

Die im Falle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ auftretenden grossen Standardabweichungen der Abstände und Bindungswinkel beruhen auf den morphologisch bedingten (sehr dünnes Plättchen, vgl. Tab. 5) kleinen Reflexintensitäten (vor allem grosse Differenzen der Intensitäten der schwachen symmetrieäquivalenten Reflexe), welche ungewöhnlich stark differierende und schlecht verfeinernde Temperaturfaktoren für Co^{3+} und Fe^{3+} zur Folge hatten (vgl. Tab. 9) und zu mässiger Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren führten (vgl. Tab. 12).

Alle Versuche, grössere isometrische Einkristalle von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ zu züchten, haben bisher fehlgeschlagen.

$\begin{array}{c} \text{Me}_i, \text{Me}_{ii} \\ \text{Grösse} \end{array}$	Rh, Mn	Rh, Fe	Co, Mn	Co, Fe	Cr, Mn	Cr, Fe
$d_{\text{Me}_i-\text{N}}$	6x2.057 (3)	6x2.061 (4)	6x1.949 (4)	6x1.947 (9)	6x2.067 (3)	6x2.073 (2)
$d_{\text{N-H } 1}$	0.80 (4)	0.72 (5)	0.82 (5)	0.70 (9)	0.93 (6)	0.97 (5)
$d_{\text{N-H } 2}$	0.76 (4)	0.69 (5)	0.73 (5)	0.93 (9)	0.89 (5)	0.88 (5)
$d_{\text{N-H } 3}$	0.89 (5)	0.90 (7)	1.09 (5)	0.94 (11)	0.79 (5)	0.81 (5)
$\angle \text{N-Me}_i-\text{N}$	6x92.1 (2)	6x92.3 (2)	6x92.5 (2)	6x92.0 (3)	6x92.4 (2)	6x92.4 (2)
$\angle \text{N-Me}_i-\text{N}$	6x87.9 (2)	6x87.7 (2)	6x87.5 (2)	6x88.0 (3)	6x87.6 (2)	6x87.6 (2)
$\angle \text{Me}_i-\text{N-H } 1$	109 (3)	114 (4)	121 (3)	111 (8)	120 (1)	120 (1)
$\angle \text{Me}_i-\text{N-H } 2$	109 (4)	112 (5)	120 (4)	121 (5)	118 (2)	121 (1)
$\angle \text{Me}_i-\text{N-H } 3$	105 (3)	106 (4)	125 (3)	122 (6)	113 (6)	118 (1)
$\angle \text{H } 1-\text{N-H } 2$	114 (3)	107 (7)	98 (6)	98 (9)	106 (4)	99 (3)
$\angle \text{H } 1-\text{N-H } 3$	115 (4)	108 (6)	91 (4)	114 (10)	100 (5)	98 (4)
$\angle \text{H } 2-\text{N-H } 3$	109 (5)	109 (6)	95 (5)	85 (8)	97 (5)	96 (3)
$d_{\text{Me}_{ii}-\text{F}}$	6x1.933 (2)	6x1.930 (2)	6x1.932 (2)	6x1.935 (5)	6x1.922 (2)	6x1.931 (1)
$\angle \text{F-Me}_{ii}-\text{F}$	6x90.05 (9)	6x90.21 (9)	6x90.36 (10)	6x90.0 (2)	6x90.2 (2)	6x90.2 (2)
$\angle \text{F-Me}_{ii}-\text{F}$	6x89.95 (9)	6x89.79 (9)	6x89.64 (10)	6x90.0 (2)	6x89.8 (2)	6x89.8 (2)

Tab. 13: Interatomare Abstände und Bindungswinkel

in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$

($\text{Me}_i = \text{Rh, Co, Cr}$, $\text{Me}_{ii} = \text{Mn, Fe}$)

Alle Bindungslängen in Å, alle Bindungswinkel in °

Verbindung	Bindungslänge	durchschnittl. Bindungslänge	Literatur
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	6x1.933 (2)	1.933	diese Arbeit
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	6x1.932 (2)	1.932	diese Arbeit
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	6x1.922 (2)	1.922	Weiss 1972 [6]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{MnF}_6]$	4x1.86 2x2.06	1.93	Knox 1963 [2]
MnF_3	2x1.79 2x1.91 2x2.09	1.93	Hepworth et.al. 1957 [33]
$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5^*$	4x1.853 2x2.101	1.935	Sears et.al. 1969 [34]
K_2MnF_5^*	2x1.842 (7) 2x1.821 (7) 2x2.072 (8)	1.911	Edwards 1971 [35]
$[\text{MnF}_4\text{O}_2]$ aus $\text{K}_2\text{MnF}_3\text{SO}_4^*$	2x1.815 2x2.037	1.926	Edwards 1971 [36]

* über gemeinsame Ecken verknüpfte $[\text{MnF}_n]$ -Polyeder

Tab. 14: Vergleich von Mn(III)-F-Abständen aus dieser Arbeit mit solchen in ähnlichen Verbindungen. (Alle Werte in Å).

Die für $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ sehr genau bestimmten Mn(III)-F-Abstände sind in guter Uebereinstimmung mit Literaturwerten von Mn(III)-F-Bindungslängen in Polyedern mit sechsfach koordiniertem Mn(III).

1.3.2. Bestimmung der Jahn-Teller aktiven Schwingungsbeiträge

Alle thermischen Schwingungskomponenten und deren Standardabweichungen (vgl. Tab. 15 und 16) wurden gemäss 1.2.1. mit dem ORFFEC-1-Programm (J. Ibers 1978, [14]) berechnet.

System \ Thermische Parameter	RMS ₁	RMS ₂	RMS ₂	$(d_{\text{Me-F}}^2)^{1/2}_{\parallel}$	$(d_{\text{Me-F}}^2)^{1/2}_{\perp 1}$	$(d_{\text{Me-F}}^2)^{1/2}_{\perp 2}$
[Rh(NH ₃) ₆][MnF ₆]	0.168(4)	0.179(4)	0.197(4)	0.169(4)	0.181(4)	0.194(4)
[Rh(NH ₃) ₆][FeF ₆]	0.122(7)	0.166(5)	0.190(5)	0.123(7)	0.172(5)	0.184(4)
[Co(NH ₃) ₆][MnF ₆]	0.165(6)	0.188(6)	0.199(4)	0.188(5)	0.188(5)	0.178(6)
[Co(NH ₃) ₆][FeF ₆]	0.123(25)	0.146(14)	0.169(17)	0.152(15)	0.123(23)	0.161(20)
[Cr(NH ₃) ₆][MnF ₆] ^{a)}	0.181(4)	0.189(4)	0.197(4)	0.185(4)	0.190(4)	0.193(3)
[Cr(NH ₃) ₆][FeF ₆] ^{a)}	0.129(3)	0.169(2)	0.189(2)	0.129(3)	0.176(2)	0.182(2)

Tab. 15: Maximale und zur Me(III)-F-Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Schwingungen für F⁻ aus [Me_{ii}F₆]³⁻ in den Strukturen von [Me_i(NH₃)₆][Me_{ii}F₆]_o (Alle Werte in Å).

$(d_{\text{Me-F}}^2)^{1/2}_{\parallel}$ Wurzel aus der mittleren quadratischen Auslenkung entlang der Me-F-Bindung.

$(d_{\text{Me-F}}^2)^{1/2}_{\perp i}$ Wurzel aus der mittleren quadratischen Auslenkung senkrecht zur Me-F-Bindung.

a) Die Werte für [Cr(NH₃)₆][MeF₆] wurden nach Daten von Wieghardt und Weiss berechnet [6].

Grösse System	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\parallel}$ [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\perp 2}$ [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\perp 1}$ [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\parallel}$ [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\perp 1}$ [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}_{\perp 2}$ [Å]
[Rh(NH ₃) ₆][MnF ₆]	0.116(8)	0.056(6)	0.062(6)	0.105(8)	0.028(7)	0.037(6)
[Co(NH ₃) ₆][MnF ₆] ^{a)}	0.137(6)	0.066(5)	-0.038(6)	0.104(6)	-0.060(6)	-0.097(7)
[Cr(NH ₃) ₆][MnF ₆]	0.133(5)	0.072(4)	0.064(4)	0.112(6)	0.008(5)	-0.031(5)

Tab. 16: Jahn-Teller aktive Schwingungsamplituden für F⁻ aus Me_{ii}F₆]³⁻ in den Strukturen von [Me_i(NH₃)₆][Me_{ii}F₆].

$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}$ Wurzel aus der mittleren quadratischen Jahn-Teller aktiven Komponente der Auslenkung entlang der definierten Richtung ohne Berücksichtigung der Zentralatomschwingungen.

$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}$ Wurzel aus der mittleren quadratischen Jahn-Teller aktiven Komponente der Auslenkung entlang der definierten Richtung mit Berücksichtigung der Zentralatomschwingungen.

$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}$ entspricht $\langle \Delta d^2_{(\text{Mn-F})} \rangle^{1/2}_{\text{JT}}$ in Tab. 17.

- a) Zur Bestimmung der aktiven Komponenten von [Co(NH₃)₆][MnF₆] wurden an Stelle der mit grossen Standardabweichungen behafteten Werte von [Co(NH₃)₆][FeF₆] (vgl. Tab. 15) diejenigen von [Cr(NH₃)₆][FeF₆] verwendet.

Parameter System	Art der Polyeder- Verzerrung	$\Delta U_{(Mn-F)}^{1/2}$ [Å]	$\Delta U_{(Fe-F)}^{1/2}$ [Å]	$<\Delta d^2_{(Mn-F)}>^{1/2}$ [Å]	$d_{(Mn-F)}^o$ [Å]	$d_{(Fe-F)}^o$ [Å]	R_{JT}^c [Å]	Literatur
$[Rh(NH_3)_6][MeF_6]$ (Me = Mn ³⁺ , Fe ³⁺)		0.098 (4)	-0.035 (4) ^{e)}	0.105 (8)	1.933 (2)	1.930 (2)	0.254 (8)	diese Arbeit
$[Co(NH_3)_6][MeF_6]$ (Me = Mn ³⁺ , Fe ³⁺)	3-dim. dynamisch	0.120 (4)	0.060 (4) ^{f)}	0.104 (6)	1.932 (2)	1.935 (5)	0.253 (6)	diese Arbeit
$[Cr(NH_3)_6][MeF_6]$ ^{d)} (Me = Mn ³⁺ , Fe ³⁺)		0.127 (4)	0.060 (4)	0.112 (6)	1.922 (2)	1.931 (1)	0.272 (6)	[6] und diese Arbeit
$K_2Na[MnF_6]$		-	-	0.094	1.93	-	0.231	[2]
MnF_3		-	-	0.123	1.93	-	0.302	[33]
$(NH_4)_2MnF_5$	statisch	-	-	0.117	1.935	-	0.286	[34]
K_2MnF_5		-	-	0.114	1.911 (8)	-	0.279	[35]

Tab. 17: Statische und dynamische Jahn-Teller aktive Schwingungsamplituden von Mn(III)F₆-Komplexen und die zu ihrer Berechnung verwendeten Strukturdaten.

- a) $\Delta U_{(Me-F)}^{1/2} = (U_{(F^-)} - U_{(Me^{3+})})^{1/2}$
entlang der Me-F-Bindung
- b) $<\Delta d^2_{(Mn-F)}>^{1/2}_{JT} = (\Delta U_{(Mn-F)} - \Delta U_{(Fe-F)})^{1/2}$
- c) $R_{JT} = (6 <\Delta d^2_{(Mn-F)}>^{1/2}_{JT})^{1/2}$
- d) Werte nach Daten von Wieghardt und Weiss [6] berechnet.
- e) Negatives Vorzeichen bedeutet: $U_{(F^-)} < U_{(Me^{3+})}$
- f) Wert von $[Cr(NH_3)_6][FeF_6]$ eingesetzt.
(Vgl. Text Tab. 16, a)

Parameter System	Art der Polyeder- Verzerrung	$\Delta U^{1/2}$ (Cu-N ₁) [Å]	$\Delta U^{1/2}$ (Ni-N ₁) [Å]	$\langle \Delta d^2 \rangle^{1/2}$ (Cu-N ₁) [Å]	$d^{1/2}$ (Cu-N ₁) [Å]	$d^{1/2}$ (Ni-N ₁) [Å]	R _{JT} [Å]	Literatur
a) Me(tach) ₂ (NO ₃) ₂ (Me = Cu ²⁺ , Ni ²⁺)	3-dim. dynamisch	0.147 (12) 0.143 (9)	0.052 (12) 0.052 (9)	0.137 (13) 0.133 (10)	2.170 (5)	2.132 (3)	0.329 0.320	[15]
b) Me(en) ₃ SO ₄ (Me = Cu ²⁺ , Ni ²⁺)		0.176 (5)	0.097 (16)	0.146 (12)	2.150 (2)	2.124 (6)	0.358	[15]
K ₂ PbMe(NO ₃) ₆ (Me = Cu ²⁺ , Ni ²⁺)		0.144 (7) 0.125 (3)e)	0.047 (10) -	0.136 (8) 0.116 (8)	2.111 (4) 2.114 (5)	2.080 (2) -	0.333	[15, 37-39]
Rb ₂ PbCu(NO ₃) ₆	2-dim.	0.062 (23) 0.145 (16) 0.147 (15)	-	0.103 (7)	2.136 (5)	-	0.252	[15, 40]
Cs ₂ PbCu(NO ₃) ₆	dynamisch	0.036 (20) 0.188 (24) 0.165 (19)	-	0.140 (5)	2.171 (7)	-	0.343	[15, 41]
Cu(tach) ₂ (ClO ₄) ₂	statisch	0.095 (21) 0.136 (18) 0.151 (12)	-	0.134 (6)	2.164 (6)	-	0.328	[15]
c) Cu(bpy) ₃ (ClO ₄) ₂		-	-	0.145 (7)	2.134 (7)	-	0.355	[15, 42]
d) Cu(phen) ₃ (ClO ₄) ₂		-	-	0.137 (13)	2.134 (13)	-	0.336	[15, 43]
K ₂ CaCu(NO ₃) ₆	statisch	0.067 (4) 0.040 (7) 0.059 (4)	-	0.124 (1)	2.138 (1)	-	0.304	[15, 44]
K ₂ SrMe(NO ₃) ₆ (Me = Cu ²⁺ , Ni ²⁺)		-0.030 (22) 0.040 (16) 0.053 (12)	0.047 (11)	0.130 (2)	2.127 (2)	2.078 (1)	0.318	[15, 45]
K ₂ BaMe(NO ₃) ₆ (Me = Cu ²⁺ , Ni ²⁺)		0.060 (9) 0.025 (20) 0.043 (12)	0.045 (9)	0.126 (2)	2.132 (2)	2.080 (2)	0.309	[15, 46-47]

Tab. 18: Statische und dynamische Jahn-Teller aktive Schwingungs-amplituden von Cu(II)N₆-Komplexen und die zu ihrer Berechnung verwendeten Strukturdaten [15].

- a) tach = cis, cis, 1, 3, 5 - triaminocyclohexan
- b) en = 1, 2 - diaminoathan
- c) bpy = 2, 2' - bipyridyl
- d) phen = 1, 10 - phenanthrolin
- e) Werte aus Neutronenbeugungsexperimenten

Die ausserordentlich gute Uebereinstimmung der Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden $\langle \Delta d^2_{(\text{Mn-F})} \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ der in dieser Arbeit untersuchten Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$ und $\text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ist eine Folge der Qualität der verwendeten Datensätze, die sehr weit getriebene Strukturverfeinerungen erlaubte.

Der Vergleich von Tab. 17 und Tab. 18 zeigt, dass die Werte der Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden $\langle \Delta d^2_{(\text{Me-L})} \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ und somit auch diejenigen der Jahn-Teller Radien R_{JT} in Cu(II)- um rund 20 % höher liegen als bei Mn(III)-Verbindungen. Diese Tatsache spiegelt sich sehr direkt in der thermischen Schwingungsellipsoiden der "aktiven" Verbindungen wieder, welche im Falle von Cu(II) deutlicher in Me-L-Bindungsrichtung verlängert sind als bei Mn(III) (vgl. Fig. 7 bzw. Fig. 13)

Auch die beim Phasenübergang vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt gemessenen Werte der Umwandelungsenthalpien ΔH liegen bei Cu(II)- gegenüber Mn(III)-Systemen deutlich höher (vgl. Werte in [18,22] für Cu(II) mit solchen in Abschnitt 1.4. für Mn(III)).

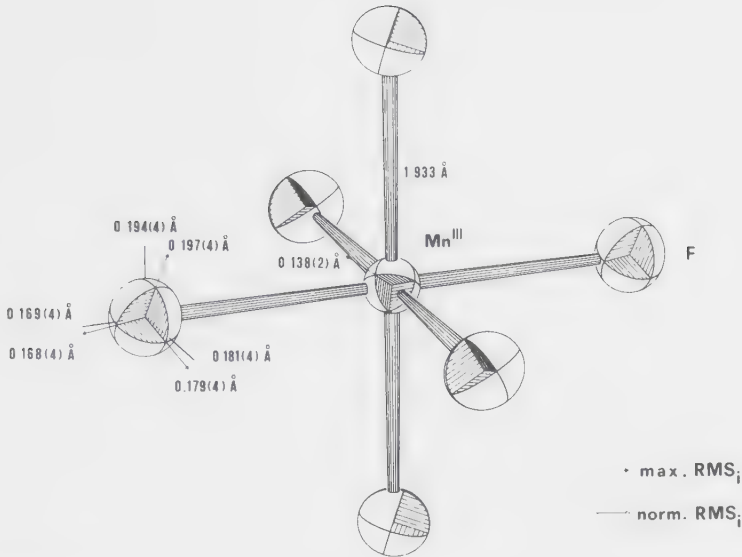


Fig. 14: Maximale und zur Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Auslenkung für F^- aus $[\text{MnF}_6]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

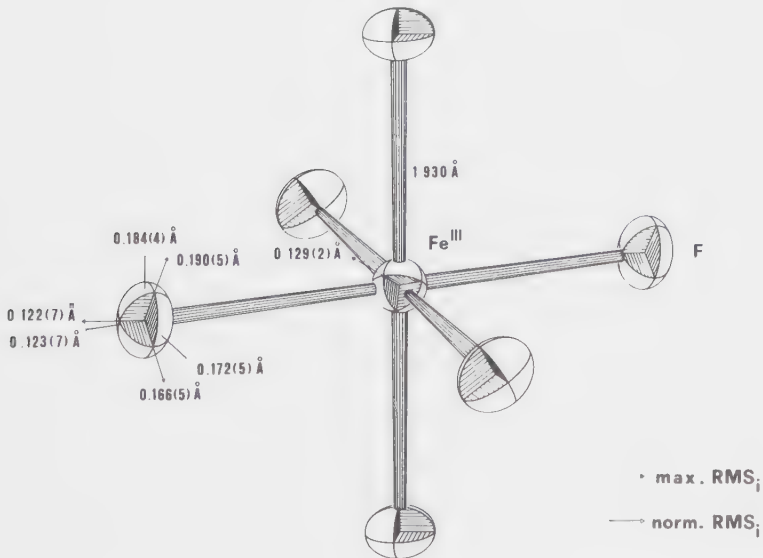


Fig. 15: Maximale und zur Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Auslenkung für F^- aus $[\text{FeF}_6]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$.

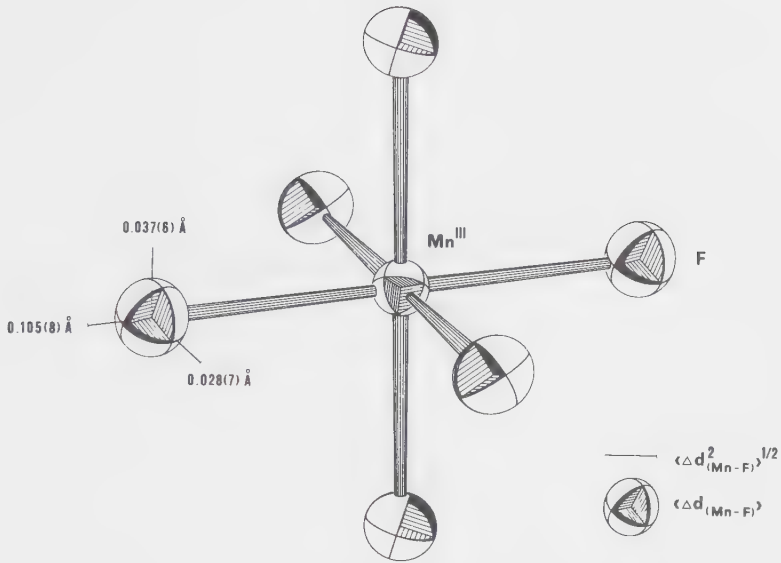


Fig. 16: Jahn-Teller aktive Schwingungsamplituden $\langle \Delta d_{(Mn-F)}^2 \rangle_{JT}^{1/2}$ des $[MnF_6]^{3-}$ aus der Struktur von $[Rh(NH_3)_6][MnF_6]$.

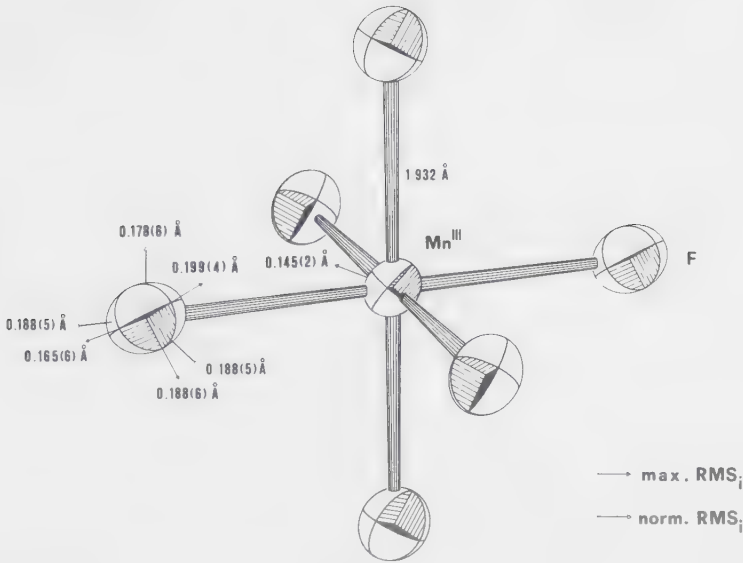


Fig. 17: Maximale und zur Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Auslenkung für F^- aus $[\text{MnF}_6]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

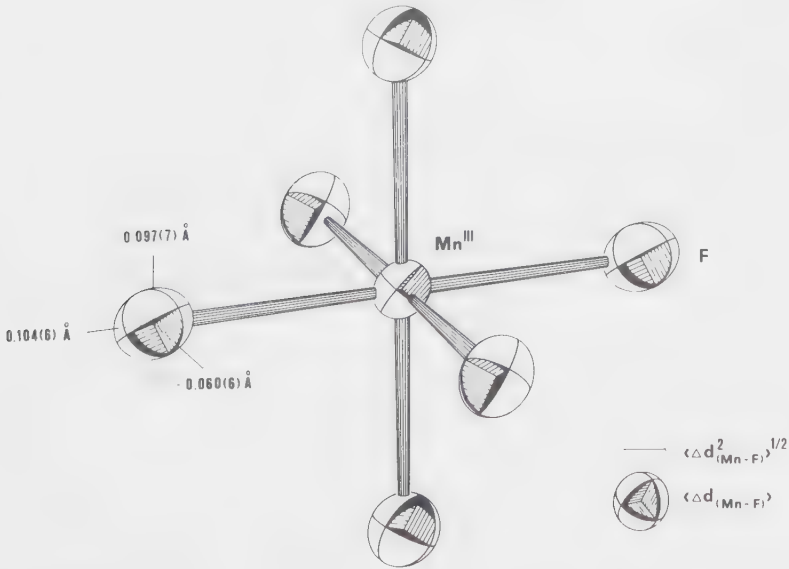


Fig. 18: Jahn-Teller aktive Schwingungsamplituden $\langle \Delta d^2_{(\text{Mn-F})} \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ des $[\text{MnF}_6]^{3-}$ aus der Struktur von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

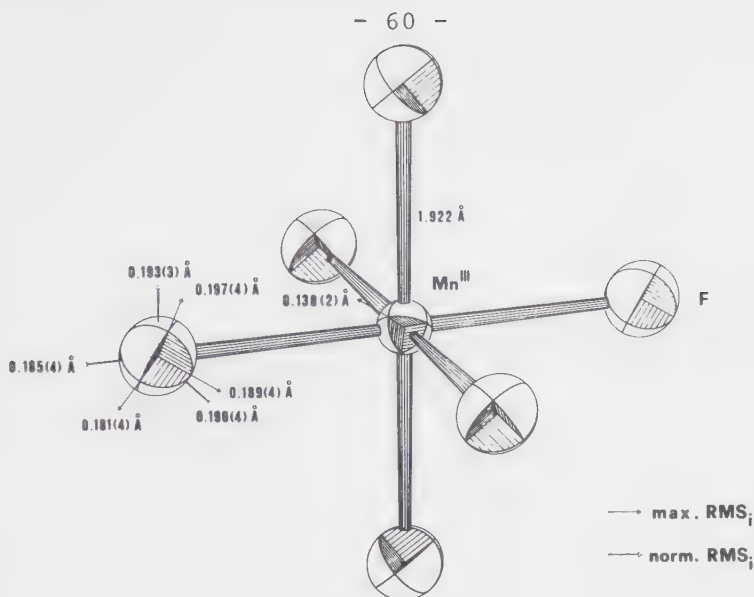


Fig. 19: Maximale und zur Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Auslenkung für F^- aus $[\text{MnF}_6]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$. (Nach Daten in [6]).

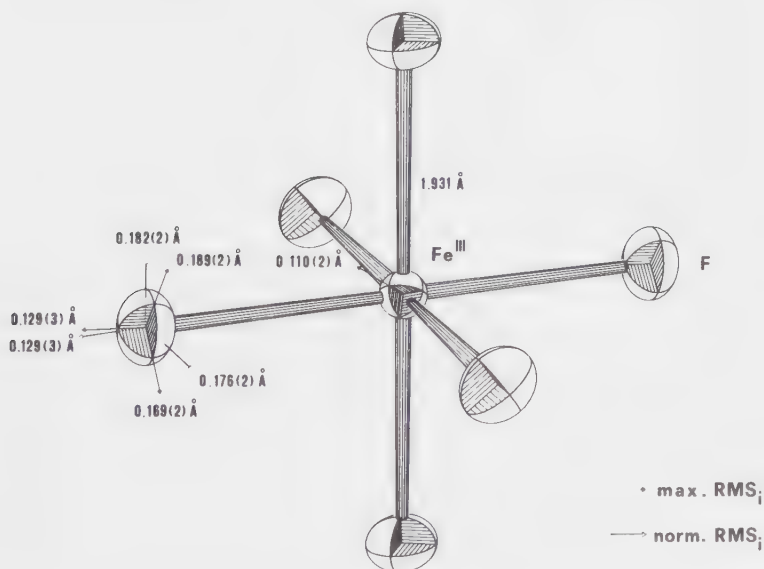


Fig. 20: Maximale und zur Bindungsrichtung normierte RMS-Werte der thermischen Auslenkung für F^- aus $[\text{FeF}_6]^{3-}$ in der Struktur von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$. (Nach Daten in [6]).

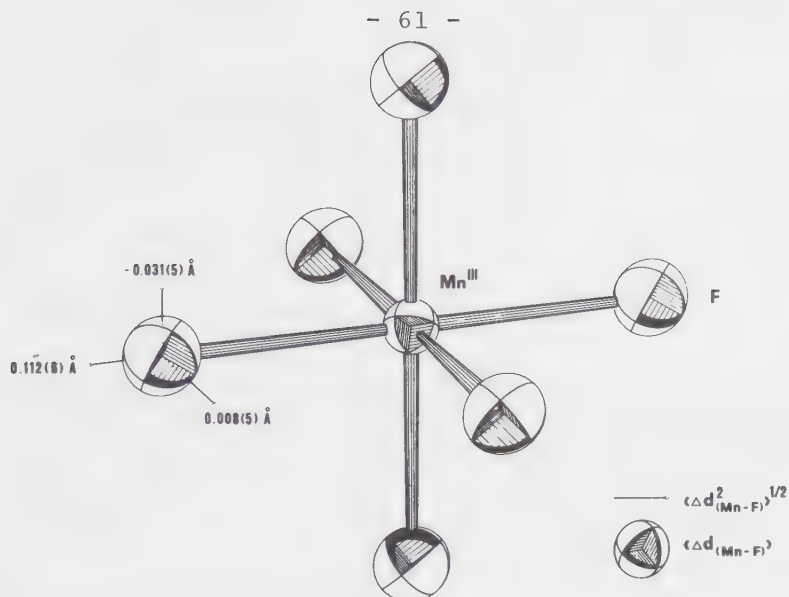


Fig. 21: Jahn-Teller aktive Schwingungsamplituden $\langle \Delta d^2_{(\text{Mn-F})} \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ des $[\text{MnF}_6]^{3-}$ aus der Struktur von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.
(Nach Daten in [6]).

1.4. Thermoanalytische Erfassung der Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$

$\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$ und $\text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$

1.4.1. DSC- und DTA-Messungen

Die Enthalpieänderungen ΔH und die Temperaturen T_{eo} (Temperatur des extrapolierten Beginns), welche bei den untersuchten Phasenumwandlungen des Typs dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischer J.T. Effekt auftreten, wurden mit "Differential Scanning Calorimetry" (PERKIN-ELMER DSC-2) sowie für $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MeF}_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MeF}_6]$, $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$, mit "Differenz-Thermoanalyse" (METTLER TA 2000-B) bestimmt.

System Mess-Kriterium	PERKIN-ELMER DSC-2	METTLER TA 2000-B
eingesetzter Messbereich	100 bis 375 K	100 bis 275 K
verwendete Empfindlichkeit	0.84 bis 20.9 mJ/sec Vollausschlag	0.70 bis 14.0 mJ/sec Vollausschlag
Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit	5 bis 20°/min	5 bis 20°/min
Probenhalter	Al-Tiegel, ungepresst	Al-Tiegel, gepresst
Probengewicht	10 bis 25 mg	10 bis 20 mg
Referenzsubstanz	Al°	Al°
Temperatur-Eichung	Phasenübergänge von - In ($T = 156.6^\circ\text{C}$) - H_2O ($T = 0.0^\circ\text{C}$) - KDP ($T = -150.0^\circ\text{C}$)	Phasenübergang von - In ($T = 156.6^\circ\text{C}$)
Enthalpie-Eichung	Schmelzenthalpien von - In ($\Delta H = 28.4 \text{ J/g}$) - Hg ($\Delta H = 11.4 \text{ J/g}$)	Schmelzenthalpie von - In ($\Delta H = 28.4 \text{ J/g}$)

Tab. 19: Experimentelle Daten zu den DSC- und DTA-Untersuchungen

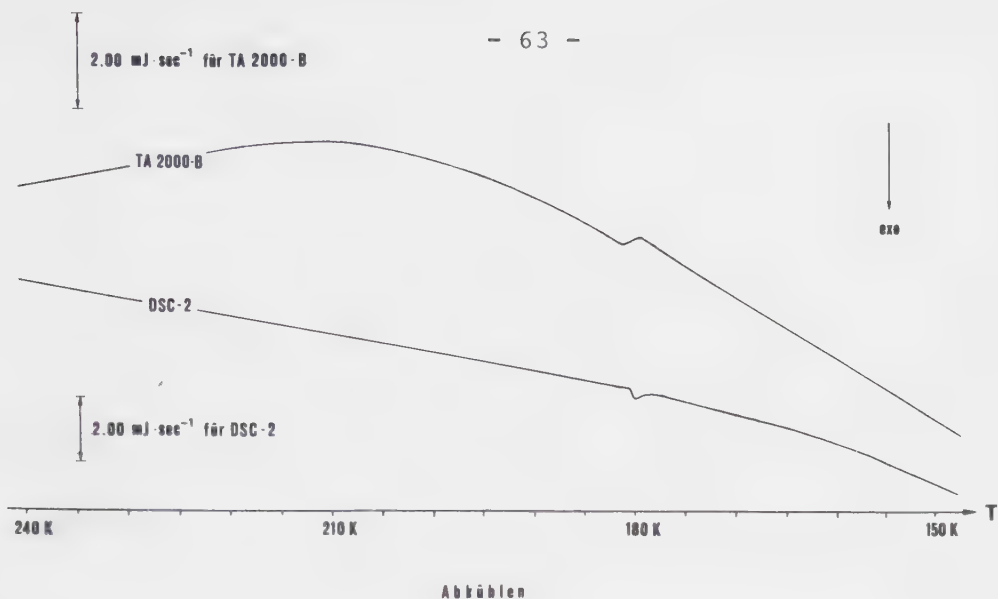


Fig. 22: Uebersichtskurven von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

- METTLER TA 2000-B (12.821 mg Einwaage, Abkühlen $10^\circ/\text{min}$, 7.0 mJ/sec Empfindlichkeit)
- PERKIN-ELMER DSC-2 (16.387 mg Einwaage, Abkühlen $10^\circ/\text{min}$, 20.9 mJ/sec Empfindlichkeit)

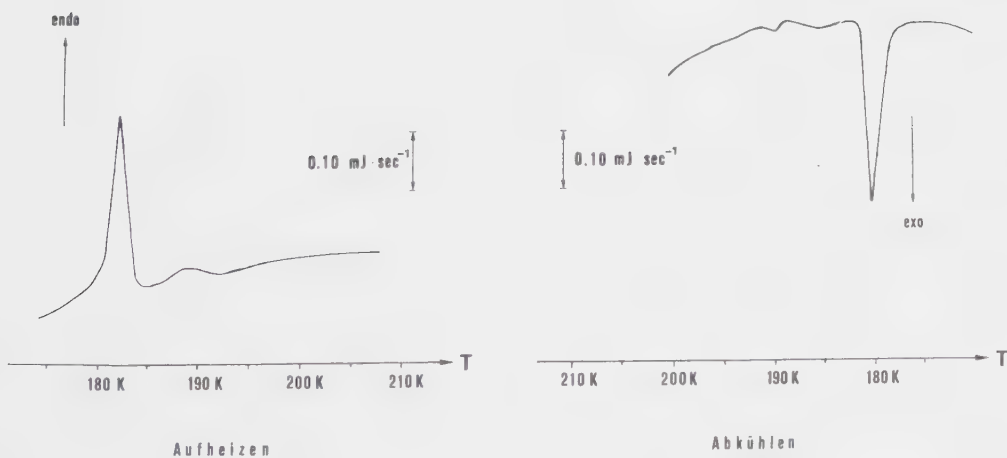


Fig. 23: Detail der DSC-Kurve von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

(16.378 mg Einwaage, Aufheizen bzw. Abkühlen $10^\circ/\text{min}$, 0.84 mJ/sec Empfindlichkeit)

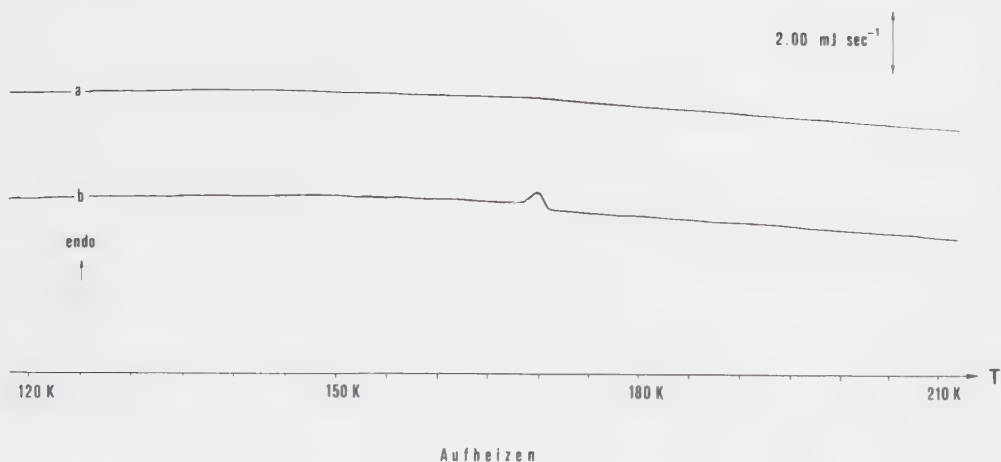


Fig. 24: DSC-Uebersichtskurven

- a) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$ (14.443 mg Einwaage, Aufheizen $20^\circ/\text{min}$, 20.9 mJ/sec Empfindlichkeit)
- b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (14.900 mg Einwaage, Aufheizen $20^\circ/\text{min}$, 20.9 mJ/sec Empfindlichkeit)

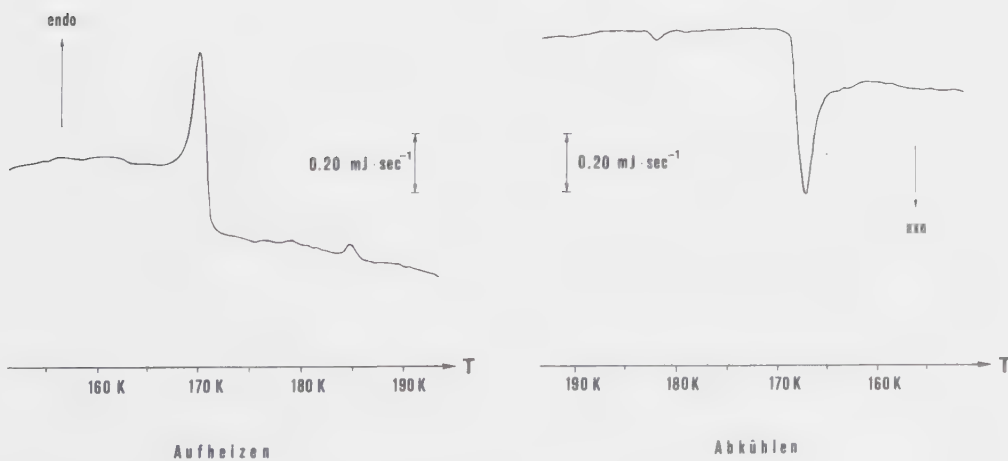


Fig. 25: Detail der DSC-Kurve von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.
(14.900 mg Einwaage, Aufheizen bzw. Abkühlen $10^\circ/\text{min}$, 2.1 mJ/sec Empfindlichkeit)

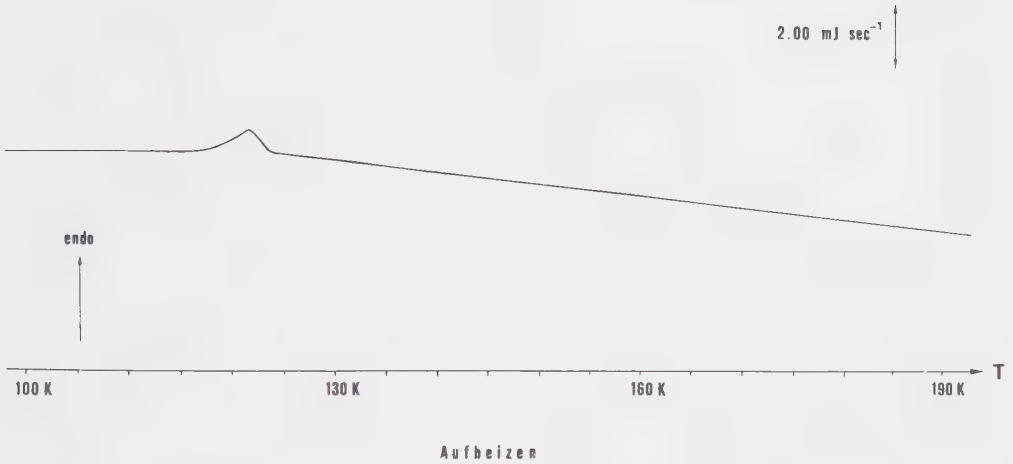


Fig. 26: DSC-Uebersichtskurve von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$
 (16.677 mg Einwaage, Aufheizen $20^\circ/\text{min}$,
 20.9 mJ/sec Empfindlichkeit)

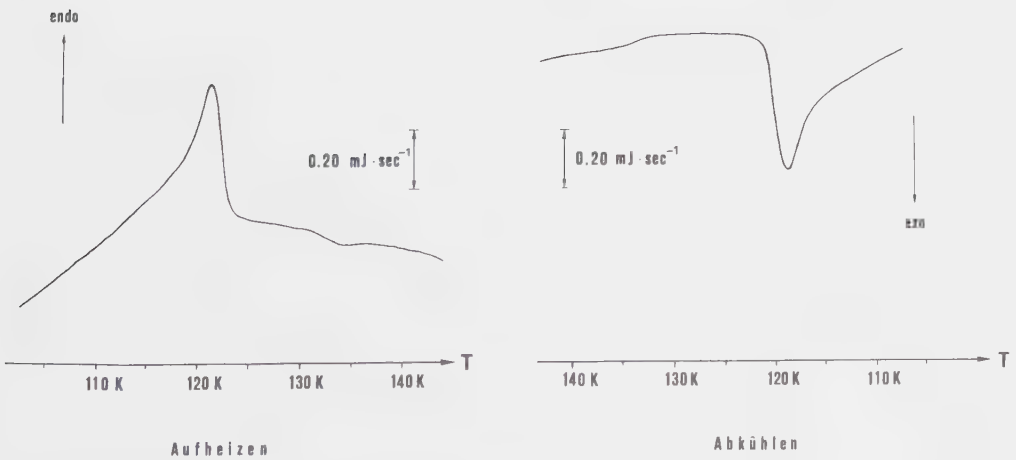


Fig. 27: Detail der DSC-Kurve von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$
 (16.677 mg Einwaage, Aufheizen bzw. Abkühlen
 $10^\circ/\text{min}$ 2.1 mJ/sec Empfindlichkeit)

System \ Grösse	T _{eo} Aufheizen	T _{eo} Abkühlen	Enthalpieänderung ΔH
[Rh(NH ₃) ₆][MnF ₆]	182 K	181 K	0.109 ₊ 0.011 J/g
[Rh(NH ₃) ₆][FeF ₆]	-	-	-
[Co(NH ₃) ₆][MnF ₆]	169 K	167 K	0.368 ₊ 0.018 J/g
	184 K	182 K	0.021 ₊ 0.004 J/g
[Co(NH ₃) ₆][FeF ₆]	-	-	-
[Cr(NH ₃) ₆][MnF ₆]	118 K	122 K	0.311 ₊ 0.016 J/g
[Cr(NH ₃) ₆][FeF ₆]	-	-	-

Tab. 20: Temperatur T_{eo} (des extrapolierten Beginns) und Enthalpieänderungen ΔH des Phasenüberganges vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt der Systeme [Me_i^{III}(NH₃)₆][Me_{ii}^{III}F₆].
Me_i = Rh, Co, Cr und Me_{ii} = Mn, Fe

Obschon die [Me_i(NH₃)₆][MnF₆], Me_i = Rh, Co, Cr, formal und strukturell (vgl. 1.3.) sehr ähnlich sind, zeigen sich in ihrem thermischen Verhalten während der beobachteten Phasenumwandlung beträchtliche Unterschiede (vgl. Fig. 22 bis 27). Auf ihre Deutung zusammen mit Ergebnissen aus pulverröntgenographischen Untersuchungen der "Tiefemperaturphase" (vgl. 1.5.) sei auf Kapitel 1.6. verwiesen.

Die Systeme $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6][\text{FeF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, zeigen im untersuchten Temperaturintervall keine thermoanalytischen messbaren Effekte. Somit können die bei $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ beobachteten Umwandlungsenthalpien ΔH gemäss 1.2.2. der Phasenumwandlung vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt und seinen Auswirkungen auf das Kristallgitter zugeschrieben werden.

Der Uebergang von der statischen zur dynamischen Phase (d.h. die Dynamisierung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder) setzt nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich über ein Temperaturintervall von ca. 30° ein.

Die Bestimmung der Umwandlungsenthalpien wurde zum Teil durch starke Verschiebungen der Basislinie (typisch z.B. in Fig. 25) erschwert, die eine Folge der mit dem Phasenübergang verbundenen c_p -Änderung darstellen. Dementsprechend sind die abgeschätzten Fehlergrenzen für ΔH in Tab. 20 relativ hoch.

Auf die Anwendung der bei Routine-Untersuchungen üblichen Prozessrechner-gesteuerten Basislinienkorrektur wurde bewusst verzichtet, denn bei der Erfassung derart geringer thermischer Effekte, wie sie hier zum Teil vorliegen, kann die Rauschunterdrückung Artefakte erzeugen.

1.5. Tieftemperaturphasen der Systeme



1.5.1. Pulverröntgenographische Untersuchungen

Die pulverröntgenographischen Untersuchungen wurden mit einer kontinuierlich arbeitenden Guinier-Simon-Tieftemperaturkamera (Fa. Nonius, Delft, Holland) mit Johannson-Monochromator ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) ausgeführt. Zur Untersuchung wurden die Proben in eine Quarz-Kapillare von 0.3 mm Durchmesser eingebracht.



Unterhalb 120 K liegt $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ in einer monoklinen Phase vor. Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen von 22 Reflexen konvergierten bei einer Übereinstimmung von 3.7 % und führten zu folgenden Zellparametern:

$$\begin{aligned} a &= 9.933(4) \text{ \AA} \\ b &= 10.019(7) \text{ \AA} \quad \beta = 90.91(3)^\circ \\ c &= 9.963(5) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die berechneten und beobachteten 2θ -Werte sind einander in Tab. 21 gegenübergestellt.

h	k	l	Beobachtete 2 θ -Werte	Berechnete 2 θ -Werte	Differenz
1	1	1	15.40000	15.42945	-.02945
2	0	0	17.72500	17.73816	-.01316
2	0	-2	25.07500	25.02279	.05221
3	1	-1	29.50000	29.49625	.00375
2	2	-2	30.80000	30.81136	-.01136
2	2	2	31.22500	31.14788	.07712
2	1	-3	33.36000	33.35431	.00569
4	1	-1	38.02500	38.04112	-.01612
4	0	-2	40.12500	40.09056	.03444
3	2	-3	42.12500	42.13785	-.01285
4	2	-2	44.12500	44.13128	-.00628
2	2	4	44.70000	44.69742	.00258
3	1	-4	46.05000	46.01870	.03130
3	3	-3	46.92500	46.96608	-.04108
4	0	-4	51.42500	51.35022	.07478
3	1	-5	53.95000	53.98918	-.03918
3	5	1	54.25000	54.23705	.01295
3	1	5	54.77000	54.78818	-.01818
2	4	4	55.33500	55.32036	.01464
6	0	-2	58.04000	58.07336	-.03336
3	3	-5	60.40000	60.43731	-.03731
5	3	3	61.10000	61.10561	-.00561

Tab. 21: Vergleich der berechneten und beobachteten 2 θ -Werte der monoklinen Tieftemperaturphase von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 100 K ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).



Fig. 28: Raum- (a) und Tieftemperatur-Pulverröntgenaufnahmen bei 100 K (b) von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

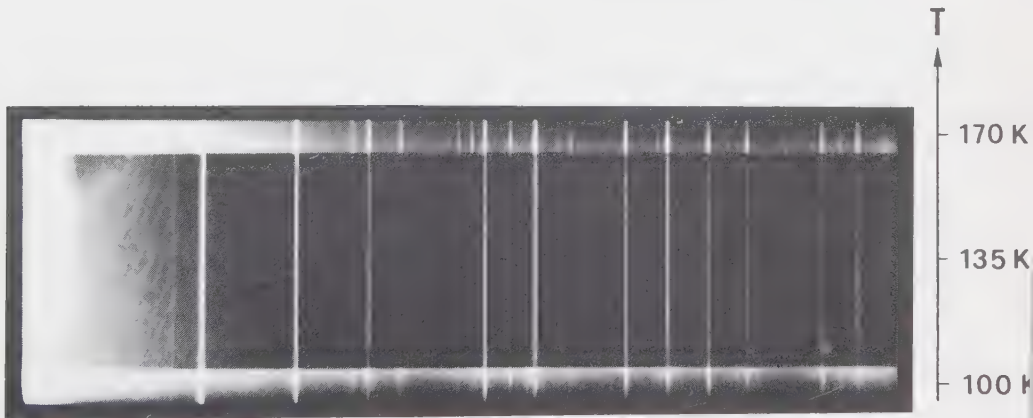


Fig. 29: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ im Temperaturbereich von 100 K bis 170 K (Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{h}$, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).



Unterhalb 150 K liegt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ in einer monoklinen Phase vor. Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen von 20 Reflexen konvergierten bei einer Uebereinstimmung von 2.7 % und führten zu folgenden Zellparametern:

$$\begin{aligned} a &= 9.891(6) \text{ \AA} \\ b &= 9.896(4) \text{ \AA} & \beta &= 93.14(4)^\circ \\ c &= 9.924(3) \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die berechneten und beobachteten 2θ -Werte sind einander in Tab. 22 gegenübergestellt:

h	k	l	Beobachtete 2 θ -Werte	Berechnete 2 θ -Werte	Differenz
2	0	0	17.95000	17.94768	.00232
2	0	-2	24.75000	24.72729	.02271
2	2	0	25.44000	25.46193	-.02193
2	0	2	26.13500	26.14504	-.01004
2	2	-2	30.71500	30.70117	.01383
2	2	2	31.87500	31.87369	.00131
3	2	-1	33.52500	33.49400	.03100
2	3	1	34.20000	34.15269	.04731
0	4	0	36.30000	36.28036	.01964
2	2	3	38.20000	38.17483	.02517
2	4	0	40.76000	40.75838	.00162
2	3	-3	42.12500	42.14185	-.01685
2	3	3	43.50000	43.48584	.01416
2	2	-4	43.90000	43.93508	-.03508
4	2	2	45.71500	45.74001	-.02501
0	4	4	52.20000	52.21074	-.01074
2	4	-4	54.90000	54.91964	-.01964
0	0	6	55.60000	55.60379	-.00379
2	4	4	56.35000	56.39463	-.04463
0	2	6	58.95000	58.90590	.04410

Tab. 22: Vergleich der berechneten und beobachteten 2 θ -Werte der monoklinen Tieftemperaturphase von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 100 K ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

a)



b)



Fig. 30: Raum- (a) und Tieftemperatur-Pulverröntgenaufnahmen bei 100 K (b) von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_3]$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

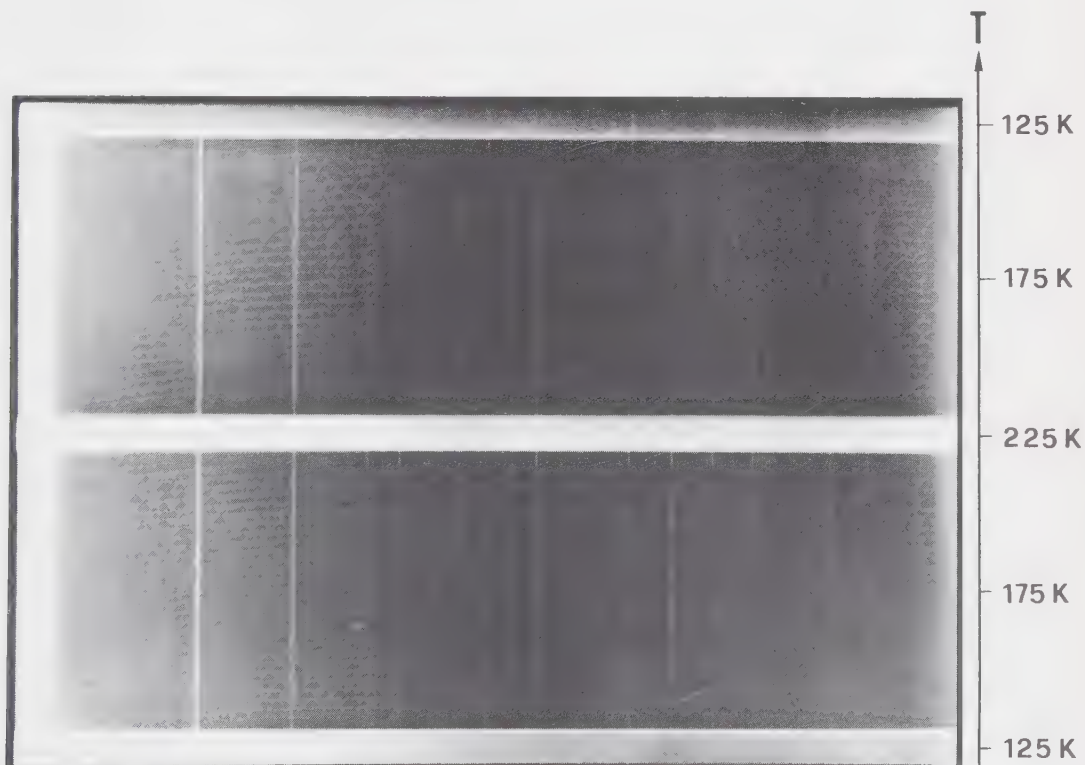


Fig. 31: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_3]$ im Temperaturbereich von 125 K $\rightarrow$ 225 K $\rightarrow$ 125 K. (Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit $5^\circ/\text{h}$, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).



Unterhalb 110 K liegt $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ in einer monoklinen Phase vor. Kleinst-Quadrate Verfeinerungen von 27 Reflexen konvergierten bei einer Uebereinstimmung von 2.9 % und führten zu folgenden Zellparametern:

$$\begin{aligned} a &= 10.024(2) \text{ \AA} \\ b &= 10.034(4) \text{ \AA} \\ c &= 9.986(3) \text{ \AA} \end{aligned} \quad \beta = 90.45(4)^\circ$$

Die berechneten und beobachteten 2 θ -Werte sind einander in Tab. 23 gegenübergestellt:

h	k	l	Beobachtete 2 θ -Werte	Berechnete 2 θ -Werte	Differenz
1	1	1	15.42500	15.35269	.07231
0	0	2	17.75000	17.75004	-.00004
0	2	2	25.17500	25.14285	.03215
2	2	2	30.97500	30.98997	-.01479
3	2	1	33.52500	33.47786	.04714
0	0	4	35.97500	35.94485	.03014
1	4	-1	38.00000	38.01030	-.01030
4	1	1	38.17500	38.13122	.04378
4	2	0	40.17500	40.19119	-.01619
4	0	2	40.37500	40.36557	.00943
2	3	3	42.40000	42.40091	-.00091
2	2	-4	44.22500	44.21686	.00814
4	2	2	44.37500	44.37455	.00045
4	3	1	46.17500	46.18675	-.01175
1	4	3	46.22500	46.21633	.00867
3	4	2	48.95000	48.97430	-.02430
2	5	1	49.77500	49.77206	.00294
1	2	5	50.02500	50.01584	.00916
4	4	0	51.52500	51.50382	.02118
0	4	4	51.62500	51.61043	.01457
4	4	2	54.97500	55.01581	-.04081
5	0	-2	58.00000	58.02859	-.02859
5	0	2	58.35000	58.33355	.01645
5	4	1	59.80000	59.77952	.02048
6	2	2	61.45000	61.45629	-.00629
2	2	5	61.60000	61.64622	-.04622
6	4	2	70.32500	70.34254	-.01754

Tab. 23: Vergleich der berechneten und beobachteten 2 θ -Werte der monoklinen Tieftemperaturphase von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 100 K ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

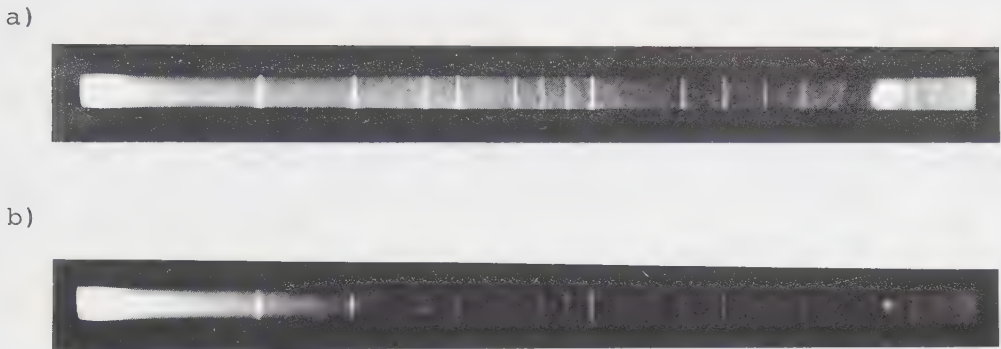


Fig. 32: Raum- (a) und Tieftemperatur-Pulverröntgenaufnahmen bei 100 K (b) von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

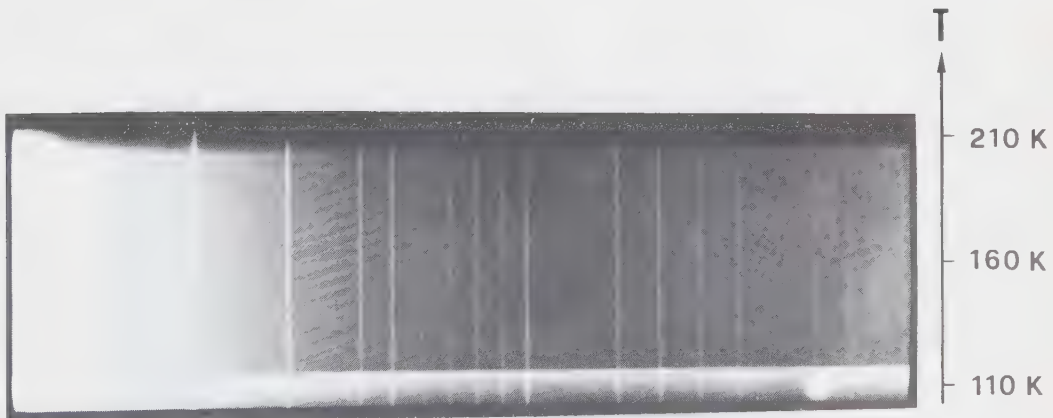


Fig. 33: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ im Temperaturbereich von 110 K bis 210 K (Aufheizgeschwindigkeit $5^\circ/\text{h}$, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)

1.5.2. Einkristall-Untersuchungen

Sämtliche Untersuchungen an Einkristallen von $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, wurden mit einer Weissenberg-Tieftemperaturkamera (Fa. Nonius, Delft, Holland) ausgeführt (Cu-K_α -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (Einkristall $0.12 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}$)

Im Temperaturintervall von 90 K bis 270 K wurden in Abständen von 30 K Aufnahmen der Zonen (hk0) und (h0l) gemacht. Im Uebereinstimmung mit kontinuierlichen Pulverröntgenaufnahmen (vgl. 1.5.1.) findet die Phasenumwandlung unterhalb 120 K statt. Bei 90 K wurden Aufnahmen der Zonen (hk0), (hk1), (hk2), (hk3), (hk4) sowie (h0l), (h1l), (h2l), h3l) und h4l) ausgeführt. Fig. 34 zeigt Aufnahmen der Zonen (h0l) und (h2l) bei 90 K: Der beobachtete monokline Winkel beträgt 91° .

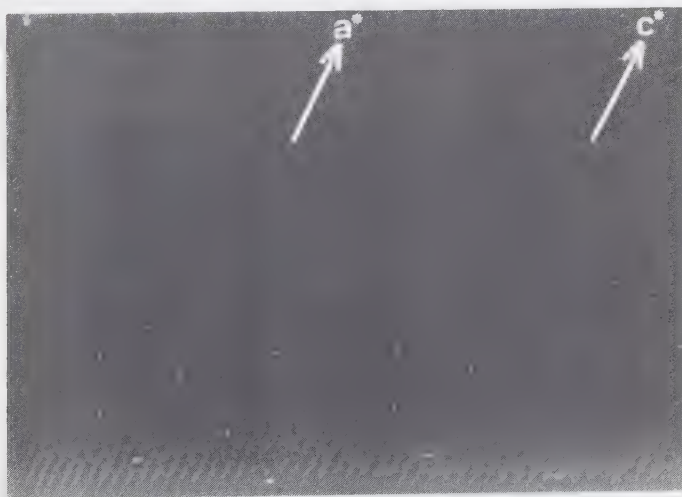


Fig. 34a: Weissenberg-Aufnahme der Zone (h0l) von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 90 K (Belichtungszeit 24^h , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

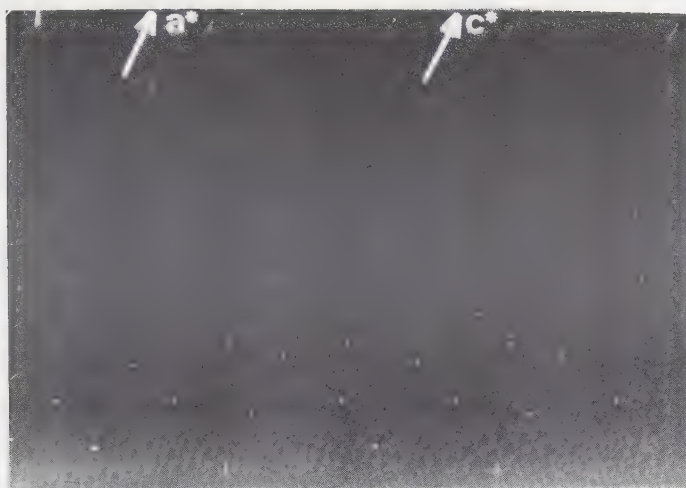


Fig. 34b: Weissenberg-Aufnahme der Zone $(h2l)$ von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 90 K (Belichtungszeit 24^h , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Werden die Aufnahmen doppelt so lang belichtet, so treten Satelliten-Reflexe auf, welche eine Verzwillingung anzeigen. Die beobachteten sechs Satelliten entsprechen den 2×3 Kombinationsmöglichkeiten für Kristallit-Orientierungen beim Phasenübergang von kubisch (Laue-Gruppe $m\bar{3}$) nach monoklin (Laue-Gruppe $2/m$):

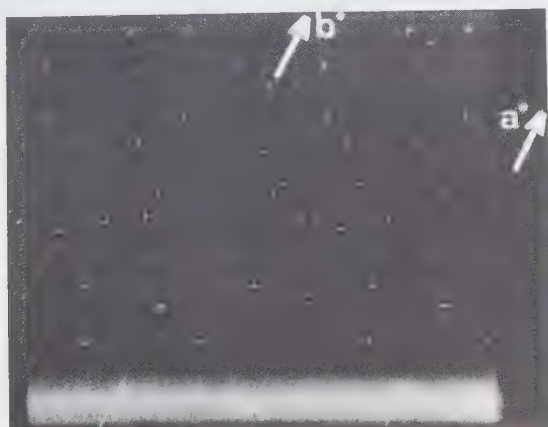


Fig. 35: Weissenberg-Aufnahme der Zone $(hk0)$ von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 90 K (Belichtungszeit 48^h , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (Einkristall $0.11 \times 0.09 \times 0.07$ mm)

Es wurden Aufnahmen der Zonen $(hk0)$, $(h0l)$ und $(h2l)$ bei 90 K gemacht. Ebenso wie die analoge Rh-Verbindung zeigen die Reflexe sechs Satelliten, was wiederum den 2×3 Realisationmöglichkeiten für Kristallit-Orientierung beim Phasenübergang von kubisch (Laue-Gruppe $m\bar{3}$) nach monoklin (Laue-Gruppe $2/m$) zugeordnet wird. Der beobachtete monokline Winkel beträgt 92° . Fig. 36 zeigt eine Aufnahme der Zone $(h0l)$ von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$:

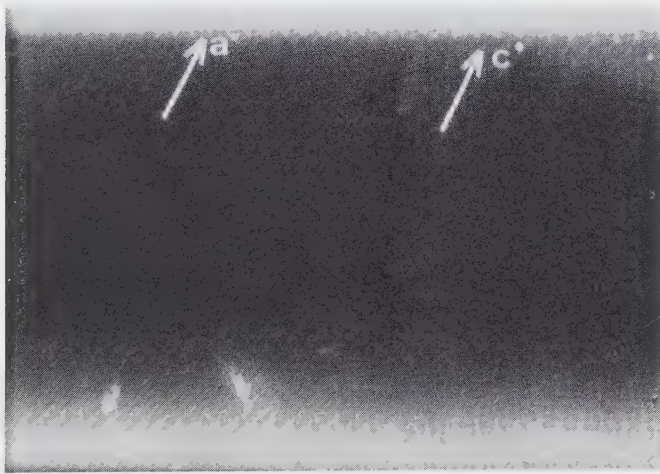


Fig. 36: Weissenberg-Aufnahme der Zone $(h0l)$ von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 90 K (Belichtungszeit 24^h , $\lambda = 1.54178$ Å).

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (Einkristall $0.06 \times 0.04 \times 0.04$ mm)

Es wurden Aufnahmen der Zonen $(hk0)$, $(h0\ell)$ und $(h2\ell)$ bei 90 K gemacht. Weil nur ein sehr kleiner Kristall zur Verfügung stand, konnte trotz 48^h Belichtungszeit keine Verzwillingungen festgestellt werden. Der beobachtete monokline Winkel beträgt 91° .

Fig. 37 zeigt eine Aufnahme der Zone $(h0\ell)$ von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$:



Fig. 37: Weissenberg-Aufnahme der Zone $(h0\ell)$ von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ bei 90 K (Belichtungszeit 48^h , $\lambda = 1.54178$ Å).

Die monoklinen Tieftemperaturphasen der $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, zeigen bei 90 K folgende Auslöschungen:

$hk\ell$: keine Bedingungen

$h0\ell$: $\ell = 2n + 1$

$0k0$: $k = 2n + 1$

Die wahrscheinliche Raumgruppe ist daher $P 2_1/c$ (Nr. 14).

1.6. Vergleich der röntgenographischen und thermoanalytischen Ergebnisse

In Tab. 24 und Fig. 37 sind die wichtigsten strukturellen und thermoanalytischen Daten bezüglich des Phasenübergangs vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt für die Systeme $[\text{Me}(\text{III})(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, zusammengestellt.

Parameter Verbindung	Elementar- zelle der HT-Phase	Elementar- Zelle der TT-Phase	$\langle \Delta d^2 \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ [Å]	T_{eo} [K]	ΔH [J/g]	ΔH [J/Mol]	ΔH [J/g·Mn ³⁺]
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ MG = 374.017	kubisch a=10.048 Å	monoklin a= 9.933 Å b=10.019 Å c= 9.963 Å β= 90.91°	0.105	h : 182 k : 181	0.109	40.8	0.742
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ MG = 330.045	kubisch a=9.963 Å	monoklin a= 9.891 Å b= 9.896 Å c= 9.924 Å β= 93.14°	0.104	h : 169 k : 167	0.368	121.5	2.211
				h : 184 c : 182	0.021	6.9	0.126
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ MG = 323.108	kubisch a=10.059 Å	monoklin a=10.024 Å b=10.034 Å c= 9.986 Å β= 90.45°	0.112	h : 118 k : 122	0.311	100.5	1.829

Tab. 24: Gegenüberstellung der wichtigsten strukturellen und thermoanalytischen Daten bezüglich des Phasenüberganges vom dynamischen J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T. Effekt der Systeme $[\text{Me}(\text{III})(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me} = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$.

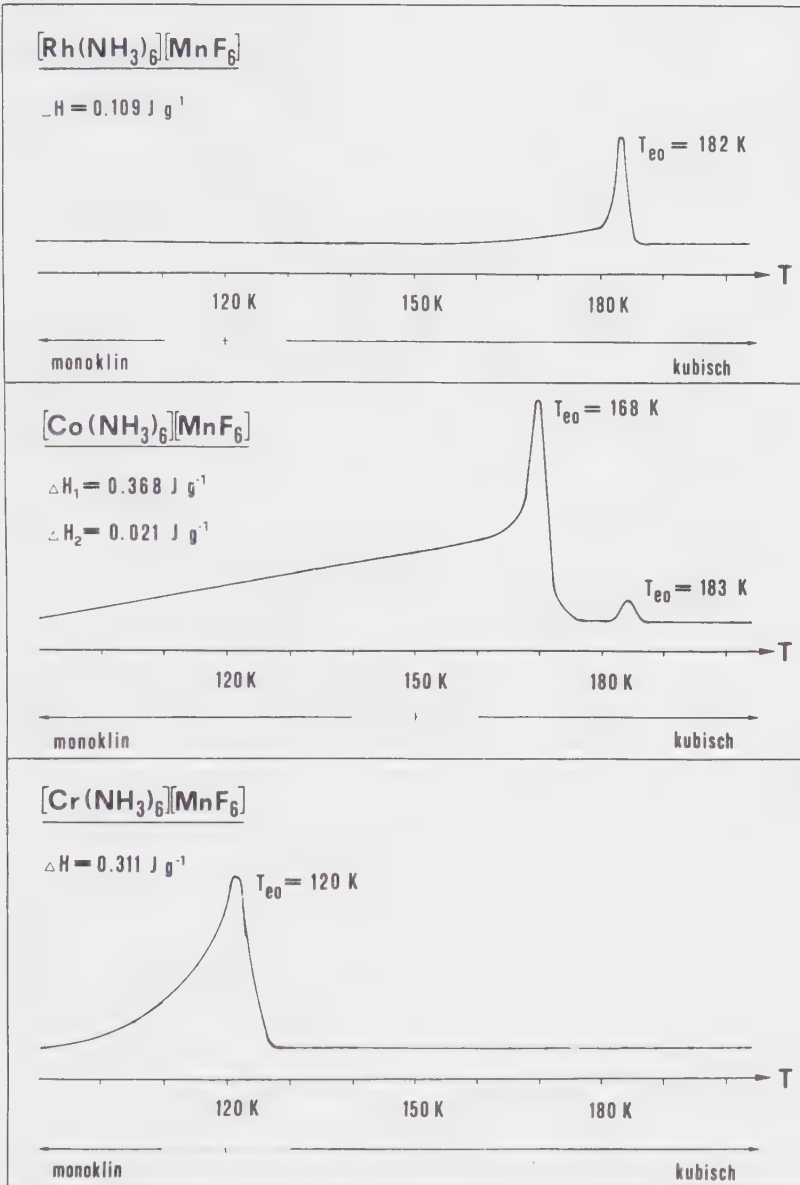


Fig. 38: Vergleichende Zusammenstellung der thermoanalytischen Daten und Symmetrien bezüglich des Phasenüberganges dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischer J.T. Effekt der Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$.

Experiment System	DSC: Anzahl beobachtete Enthalpieänderungen		Röntgen: Anzahl beobach- tete Phasen	
	beim Aufheizen	beim Abkühlen	beim Aufheizen	beim Abkühlen
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	1	1	2	2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	2	2	2	2
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$	1	1	2	2

Tab. 25: Phänomenologie des Phasenüberganges dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statischer J.T. Effekt für die Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$. (Vgl. Tab. 2).



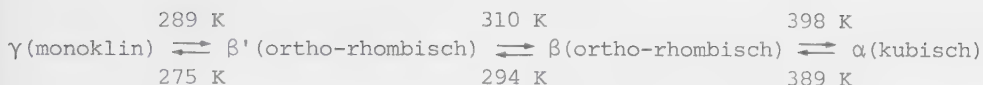
Oberhalb 182 K zeigt das System einen dynamischen J.T. Effekt (kubische Phase). Unterhalb 120 K ist dieser zu einem, in Form einer geordneten monoklinen Phase vorliegenden, statischen J.T. Effekt ausgefroren.

Während in der DSC-Kurve bei 182 K ein Signal auftritt, zeigen pulverröntgenographische Aufnahmen im Bereich von 120 K bis 182 K sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen die der Hochtemperatur-Phase ($T > 182$ K, vgl. Fig. 29) entsprechende kubische Symmetrie. Für diesen experimentellen Befund sind folgende Möglichkeiten diskutierbar:

- a) 3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statisch geordneter J.T. Effekt
- b) 3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ "Zwischenphase" $\rightleftharpoons$ statisch geordneter J.T. Effekt

Der direkte Uebergang eines 3 dimensional-dynamischen Systems in eine geordnete Phase mit statischem J.T. Effekt ist zu verwerfen, da die Uebergangstemperaturen der entsprechenden Phasenumwandlung aus thermoanalytischen und pulverröntgenographischen Messungen um $65 \pm 10^\circ$ differieren.

Es muss daher angenommen werden, dass eine Zwischenphase auftritt, welche sich röntgenographisch nur wenig von der Hochtemperatur-Phase unterscheidet und deren Uebergang in die Tieftemperatur-Phase sich thermoanalytisch nicht durch ein scharfes Signal (entsprechend einer Phasenumwandlung 1. Ordnung) äussert. Diese Erscheinung wird z.B. bei $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ beobachtet ([18], vgl. auch [22]). In der DSC-Kurve tritt nur ein Signal auf, welches aufgrund der Temperatur $T_{\text{eo}} = 391$ K dem Uebergang kubisch $\rightleftharpoons$ orthorhombisch zugeordnet werden kann. Stark verfeinerte röntgenographische Untersuchungen zeigen jedoch vier verschiedene Phasen [48]:



Ueber die Natur der "Zwischenphase" von $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ können bezüglich der Dynamisierung und des Ordnungsgrades (geordnet, statisch-statistisch oder inkommensurabel) aufgrund der vorliegenden Daten noch keine näheren Aussagen gemacht werden.

Das bei Erreichen der Phasenumwandlung vom statischen zum dynamischen J.T. Effekt schleppend ansteigende DSC-Signal, lässt auf eine kontinuierliche Dynamisierung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder ab ca. 160 K schliessen.



Oberhalb 183 K zeigt das System einen dynamischen J.T. Effekt (kubische Phase). Unterhalb 150 K ist dieser zu einem, in Form einer geordneten monoklinen Phase vorliegenden, statischen J.T. Effekt ausgefroren.

Im Bereich von 150 K bis 185 K zeigen pulverröntgenographische Aufnahmen dieselbe kubische Symmetrie wie die Hochtemperatur-Phase ($T > 183$ K, vgl. Fig. 31), während in der DSC-Kurve zwei Signale auftreten (vgl. Fig. 23 bzw. 37).

Für diesen experimentellen Befund sind folgende Modelle diskutierbar (vgl. Tab. 25 sowie 1.2.2.):

- III 3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statisch statistischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statisch geordneter J.T. Effekt
- IV 3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ 2-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ statisch geordneter J.T. Effekt
- VI 3-dimensional dynamischer J.T. Effekt $\rightleftharpoons$ inkommensurable Phase $\rightleftharpoons$ statisch geordneter J.T. Effekt

Für die Annahme einer statisch-statistischen Verteilung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder in der Zwischenphase spricht sowohl die kubische Symmetrie (vgl. Fig. 4) als auch das sehr kleine $\Delta H_{(T_{\text{EO}} = 183 \text{ K})}$, da hier effektiv nur die Oszillation der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder eingefroren würde. $\Delta H_{(T_{\text{EO}} = 183 \text{ K})}$ liesse sich daher direkt mit den induzierten Jahn-Teller aktiven Schwingungen (vgl. Tab. 15 und Tab. 16) korrelieren.

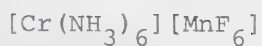
Gegen dieses Postulat spricht allerdings, dass beim Aufheizen die Peakreihenfolge nicht umkehrt.

Eine 2-dimensional dynamische Phase als Zwischenstufe müsste eine der kubischen Hochtemperatur-Phase sehr ähnliche Elementarzelle aufweisen, da sie im Pulverröntgendiagramm nicht von dieser unterscheidbar ist. Dies wird jedoch auch bei $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ beobachtet; wo die 2-dimensional dynamische Zwischenphase gesichert ist [21]: Die monokline Tieftemperaturphase unterscheidet sich in pulverröntgenographischen Aufnahmen nicht von der orthorhombischen Zwischenphase (Raumgruppe $Fmmm$), welche der 2-dimensional dynamischen Oszillation des $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ -Polyeders entspricht [22]. Allerdings wird dieses Modell für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ durch die stark unterschiedlichen Enthalpien der beiden auftretenden DSC-Signale ($\Delta H_{(T_{\text{eo}} = 168 \text{ K})} : \Delta H_{(T_{\text{eo}} = 183 \text{ K})} = 17.5$) in Frage gestellt. Für $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ beträgt dieses Verhältnis 1.05, für $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ 3.43 ([18] vgl. auch [22]).

Gegen eine Phase mit einer inkommensurablen Struktur als Zwischenstufe spricht wiederum das sehr kleine $\Delta H_{(T_{\text{eo}} = 183 \text{ K})}$ der entsprechenden Umwandlung, da in einem solchen Fall sämtliche Atome Verschiebungen erleiden müssten (vgl. Fig. 11).

Die Unterscheidung zwischen einem 2-dimensional dynamischen J.T. Effekt und einer Phase mit inkommensurabler Struktur in der Praxis allerdings umstritten: Für $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ wird von Joesten et. al. [26] ein 2-dimensional dynamischer J.T. Effekt für die Zwischenphase postuliert. Noda et.al. [27] behaupten jedoch, dies entspreche lediglich einer Substruktur, die wahre Symmetrie sei inkommensurabel (vgl. 1.2.4.)

Auch bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ steigt die DSC-Kurve beim Erreichen des Signals mit $T_{\text{eo}} = 168 \text{ K}$ nur schleppend an, was als kontinuierliche Dynamisierung des Systems ab ca. 150 K interpretiert werden kann.



Röntgenographische und thermoanalytische Daten sind konsistent und lassen eine eindeutige Interpretation zu:

Unterhalb 120 K friert der dynamische J.T. Effekt (kubische Phase) konzertiert (d.h. die effektive "Entdynamisierung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder und die Reaktion des Gitterverbandes als Ganzes verlaufen gleichzeitig) zu einer geordneten monoklin-pseudotetragonalen Phase mit statischem J.T. Effekt aus.

Daher lässt sich der Enthalpiebetrag ΔH nicht in zwei Komponenten (Einfrieren der Oszillation und "Reaktion" des Gitters als Ganzes) auftrennen.

Auch für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ lässt die Form der DSC-Kurve auf eine kontinuierliche Dynamisierung des Systems ab ca. 90 K schließen.

Diskussion des Ansatzes von Cowan & Zuckermann
für die Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}$.

(Vgl. 1.2.4. und [18])



Bedingung für die Anwendung des Ansatzes von Cowan und Zuckermann wäre eine "Zwischenphase", in welcher die Mn(III)-Ionen keine zentrosymmetrische Punktlage besetzen würden. Dies ist durchaus denkbar, lässt sich aber mit den vorliegenden Daten weder bestätigen noch verwerfen.

Dagegen spricht, dass sich die postulierbare Restabilisierung des Gitters durch einen anharmonischen Schwingungsterm 4. Ordnung thermoanalytisch nicht äussert. Ebenso findet die röntgenographisch feststellbare Phasenumwandlung von kubisch (ev. tetragonal oder orthorhombisch) nach monoklin bei tieferer Temperatur statt als das beobachtete DSC-Signal, kann sie während es von Cowan & Zuckermann in umgekehrter Reihenfolge gefordert wird.



Die thermoanalytischen Daten stehen nicht im Widerspruch zu den Anforderungen des Ansatzes von Cowan und Zuckermann.

Jedoch wird die röntgenographisch beobachtete Symmetrieänderung (kubisch $\rightleftharpoons$ monoklin) bei 150 ± 10 K festgestellt, während sie, um dem Ansatz gerecht zu werden, bei 183 K stattfinden müsste. Daher erweist sich auch für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ das Modell von Cowan & Zuckermann als nicht geeignet, die Beobachtungen zu interpretieren.

Auch bei den Systemen $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ mit $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ sind die J.T. aktiven $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ -Oktaeder über Pb^{2+} -Ionen ebenfalls stark gekoppelt. Hier betragen die Unterschiede der $\langle \Delta d^2_{(\text{Cu-N})} \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ in Abhängigkeit von der Art des Kations bis zu vier Standardabweichungen.

Aufgrund der besonders schwachen Kopplung der aktiven Metallzentren in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, ist eine getrennte Diskussion der effektiven Ent- bzw. Dynamisierung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder und der Reaktion des Gitterverbandes als Ganzes auf die neuen sterischen Anforderungen möglich. Auch die Ausbildung einer statisch-statistischen "Zwischenphase" für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ wird unter diesen Voraussetzungen diskutierbar (vgl. 1.6.)

Die beobachteten Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden sind für die untersuchten Mn(III)-Komplexen wesentlich kleiner als in Jahn-Teller Systemen mit Cu(II) als aktivem Zentrum (vgl. Tab. 17 und 18). Dies wird auch für die Umwandlungsenthalpien ΔH gefunden. (Vgl. Tab. 20 sowie Literatur [18], [22]).

Eine Korrelation der Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden mit den auftretenden Enthalpieänderungen erscheint erst dann zulässig, wenn die Wärmeeffekte mit komplementären Messmethoden (ESR, IR) eindeutig zugeordnet werden können.

Die Bestimmung der vollständigen Kristallstruktur unterhalb der Phasenumwandlung (monokline Elementarzelle) erwies sich als nicht durchführbar, weil die Einkristalle beim Durchlaufen des Phasenübergangs verzwillingen und eine komplexe Domänenstruktur ausbilden (vgl. 1.5.2.). Hingegen wäre bei der Co- und Rh-Verbindung eine Strukturbestimmung knapp oberhalb der röntgenographisch erfassbaren Umwandlungstemperatur denkbar, um so Aussagen über eine allfällige Zwischenphase zu machen.

Bei der Bestimmung von Umwandlungsenthalpien der untersuchten Mn(III)-Systeme mit DSC ($\Delta H \leq 0.4$ J/g) ist mit experimentellen Fehlern in der Grössenordnung von 5 bis 10 % zu rechnen. Die beobachteten Uebergänge scheinen eher 2. Ordnung zu sein, was abgesehen von der Peakbreite Basislinienproblem schafft und damit die exakte Bestimmung der Umwandlungsenthalpie zusätzlich erschwert.

Gewiss ist, dass die Dynamisierung beim Aufheizen der Probe nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich über ein Temperaturintervall von ca. 30° einsetzt.

2. UNTERSUCHUNGEN AN $\text{Cu(II)}-\text{d}^9$ -SYSTEMEN

2.1. Murdochit

2.1.1. Literatur und Problemstellung

Im Jahre 1955 entdeckte Percy W. Porter, ein Bergbau-Ingenieur aus Cavecreek, Arizona, ein neues Kupfer-Blei-Oxid. Es wurde zu Ehren von Prof. Josef Murdoch (University of California, L.A.) Murdochit genannt [49]. Erstmals wurde dieses Mineral in der Mammoth-Mine, 75 km NE Tucson, Arizona, USA, gefunden. Es zeigt würfelförmigen oder oktaedrischen Habitus und eine dunkle, glänzende Farbe.

	Mammoth-Mine	Tex-Mine	Tchah-Kuni
Lage	75 km NE Tucson, Arizona USA	Socorro Co. Hansonburg mine Distr. New Mexico USA	50 km W Anarak Iran
Entdecker	Percy W. Porter 1955 [49]	M.S. Sun 1957 [50]	P. Bariand 1963 [51]
Habitus	Würfel + Oktaeder	Würfel	Oktaeder
Begleit- mineralien	- PbMoO_4 - CuF_2 - $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - ZnSiO_4 - SiO_2	- PbMoO_4 - PbO_2 - PbSO_4 - $\text{PbCu}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ - $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ - $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4$ - $(\text{Zn,Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ - $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	- $\text{Cu}_{8-x}(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CuSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - FeOOH (amorph) - $(\text{Pb}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{CrO}_5$ - Pb_2CrO_5

Tab. 26: Murdochit-Vorkommen und deren Begleitmineralien.

Fahey analysierte 1955 auf nasschemischem Wege die Zusammensetzung von Murdochit. Aufgrund des Messergebnisses $\text{Cu}_{6.1}\text{Pb}_{0.9}\text{O}_{8.0}$ schlug er Cu_6PbO_8 als ideale Zusammensetzung vor [49].

Die pyknometrisch bestimmte Dichte des Minerals beträgt 6.47 g/cm^3 , die Härte 4.

Christ und Clark untersuchten 1955 die Kristallstruktur von Murdochit [52]:

Cu_6PbO_8 zeigt eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit $a = 9.210(2) \text{ \AA}$ und wurde der Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ zugeordnet. Mit "Multiple-Film" Weissenberg-Aufnahmen wurden 93 unabhängige Reflexe vermessen.

Es resultierte ein Kochsalz-Strukturtyp mit geordneter Verteilung von Metallionen und Leerstellen: $\text{Cu}_6\text{Pb}\square\text{O}_8$. Diese Anordnung konnte bis zu einem R-Wert von 0.17 verfeinert werden.

Sowohl Cu^{2+} - als auch Pb^{4+} - Ionen sind unverzerzt oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen im Abstand von $2.30 \text{ \AA}$ umgeben.

Weil dieser Strukturvorschlag ein unverzerktes $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder enthält, schien es möglich, dass Murdochit bei Raumtemperatur einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt zeigt. Somit wäre zu erwarten, dass dieser bei genügender Abkühlung einer Probe zu einem statischen ausfrieren könnte. Solche Phasenumwandlungen können mittels "Differential Scanning Calorimetry" verfolgt werden (vgl. 1.2.2 oder [18])

Messungen an einem Perkin-Elmer "Differential Scanning Calorimeter" DSC-2 konnten diese Vermutungen jedoch nicht bestätigen. Im Temperaturintervall $\{T/95\text{K}; T \leq 323\text{K}\}$ konnte keine Phasenumwandlung beobachtet werden.

Ausserdem ist der Cu-O-Abstand von $2.30 \text{ \AA}$ im postulierten $[\text{CuO}_6]$ -Oktaeder inkonsistent mit der sehr gut bekannten Kristallchemie von Cu^{II} -Verbindungen [22]:

VERBINDUNG	Jahr der Struktur- bestimmung	R_S	R_L	T
$\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{OH})_6$	1973	1.965	2.805	0.701
CuO	1970	1.956	2.784	0.703
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	1961	1.935	2.630	0.736
$\text{Cu}(\text{Phtalat}) \times \text{H}_2\text{O}$	1971	1.938	2.577	0.752
CuUO_4	1968	1.955	2.590	0.755
$\text{Cu}(\text{Phtalat}) \times \text{H}_2\text{O}$	1971	1.962	2.462	0.797
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \times \text{CuSO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1965	1.979	2.467	0.802
$\text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$	1968	1.961	2.424	0.809
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	1972	1.965	2.430	0.809
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1961	1.970	2.410	0.817
CuWO_4	1970	1.976	2.395	0.825
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1975	1.971	2.381	0.828
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ (3/4 aller Cu-Atome)	1973	1.978	2.374	0.833
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	1972	1.985	2.380	0.834
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1966	1.995	2.380	0.838
CuMoO_4	1968	1.956	2.312	0.846
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1967	1.997	2.341	0.853
$\text{Rb}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (Neutronenbeugung, 77 K)	1975	1.989	2.371	0.858
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1968	2.004	2.304	0.870
$\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{HCOO})_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$	1958	1.995	2.180	0.915

Tab. 27: Gegenüberstellung der Mittelwerte der 4 aequatorialen Bindungsabstände ($=R_S$) und der 2 axialen Bindungsabstände ($=R_L$) von (4+2)-tetragonal elongierten $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$ -Oktaedern, angeordnet in der Reihenfolge zunehmender Tetragonalität ($=T=R_S/R_L$) [22].

Dies lässt sich am besten in einer graphischen Darstellung der Bindungsabstände in verschiedenen (4+2) tetragonal elongierten Polyedern zeigen [53]: Dabei ist die Tetragonalität T definiert als das Verhältnis zwischen dem mittleren äquatorialen Bindungsabstand R_S und dem mittleren axialen Abstand R_L . Tab. 22 und Fig. 39 enthalten nur Daten von Cu^{II} -Komplexen mit monodentaten Sauerstoff-Liganden. Ebenso wurden alle eindeutig als (4+1+1)- oder (2+2+2)- verzerrte Oktaeder beschreibbaren CuO_6 -Polyeder ausgeschlossen.

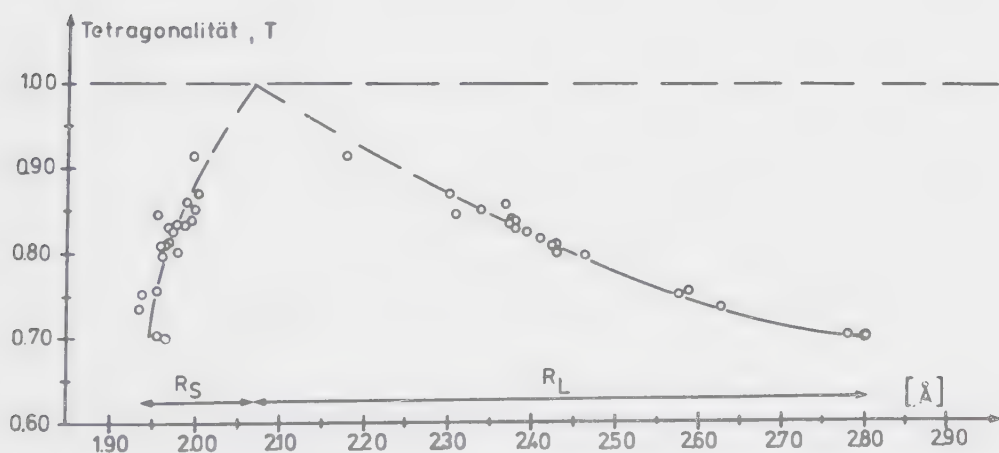


Fig. 39: Tetragonalität T der in Tab. 22 zusammengestellten (4+2) tetragonal elongierten $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6$ -Oktaeder als Funktion von R_S resp. R_L [53].

Extrapoliert man die Daten in Fig. 39 in Richtung von $T = 1.0$, so erhält man eine Abschätzung für den hypothetischen Cu-O-Abstand in unverzerrt oktaedrischen Komplexen, welcher etwa 2.05 - 2.10 Å betragen dürfte.

Der von Christ und Clark für Murdochit gefundene Cu-O-Abstand von 2.30 Å entspricht auf keinen Fall dem Erwartungswert für unverzerrtes CuO₆-Oktaeder.

Weil sowohl die Kupfer- als auch die Sauerstoffatome spezielle Lagen besetzen, welche den Cu-O-Abstand auf 1/4 der Kantenlänge der Elementarzelle fixieren, müssen entweder die Kupferkoordination oder die Lagen der Sauerstoffatome falsch sein.

Mittels Elektronen-Mikrosonden-Analyse konnten Burke & Maaskant 1970 zeigen, dass natürlicher Murdochit signifikante Mengen an Chlor und Brom enthält [54]:

Vorkommen Verbindung	Tchah-Khuni, Iran	Hansonburg, New Mexico	Ideale Zusammen- setzung für Cu ₆ PbO ₈
CuO	61.6	64.4	66.61
PbO ₂	32.4	31.0	33.39
Cl	4.6	3.0	-
Br	1.5	1.5	-
Σ	100.1 %	99.9 %	100.00 %
$\frac{\text{Cu}}{\text{Pb}}$	5.70	6.24	6.00

Tab. 28: Analytische Daten zu Murdochit bezüglich verschiedener Fundorte [54].

Die Autoren vermuteten, dass Chlorid- und Bromid-Ionen im Gitter Sauerstoffplätze einnehmen könnten. Mit Berücksichtigung des variablen Cu:Pb Verhältnisses postulierten sie eine allgemeine Formel



für Murdochit.

Aufgrund all dieser inkonsistenten Daten, erschien uns eine Neubestimmung der Kristallstruktur von Murdochit notwendig.

2.1.2. Strukturbestimmung und Diskussion

Die Murdochitproben (Hansonburg, New Mexico und Tchah Khuni, Iran) wurden freundlicherweise von Dr. P. Bariand (Paris) und Dr. J. Ottemann (Heidelberg) zur Verfügung gestellt.

Ein für die Intensitätsmessung geeigneter Einkristall wurde sorgfältig vom Muttergestein einer Probe aus dem Hansonburg mining district (New Mexico) abgebrochen.

Mit einer Gandolfi-Aufnahme konnte eine kubische Elementarzelle mit $a = 9.23 \text{ \AA}$ gefunden werden.

Zuverlässige Zelldimensionen wurden durch eine Kleinst-Quadrate-Verfeinerung der Orientierungswinkel von 12 Reflexen bestimmt, welche auf einem Picker FACS-I Vierkreisdiffraktometer

($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) vermessen wurden (vgl. Tab. 29).

Weissenbergaufnahmen (hk0, hkl, hk2, hk3 und hk4) liessen fünf kubisch-flächenzentrierte Raumgruppen zu.

Kristalldaten	Probe aus dem Hansonburg mining district, New Mexico, USA schwarzer Würfel $0.09 \times 0.11 \times 0.09 \text{ mm}$ zwei Flächen mit einspringenden Kanten ($03\bar{4};061$)
Zellkonstanten	$a = 9.227(2) \text{ \AA}$ $V = 785.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$
Auslöschungen	hkl: $h+k, k+l, (l+h) = 2n+1$ hhl: $(l+h) = 2n+1$ Ok $\bar{l}$: $(k, l) = 2n+1$

Tab. 29: Morphologie und Kristalldaten des vermessenen Einkristalls.

Mögliche Raumgruppen	$\overline{\text{Fm}}3\text{m}$ Nr. 225 zentrisch $\text{F}\overline{4}3\text{m}$ Nr. 216 azentrisch $\text{F}432$ Nr. 209 zentrisch $\text{Fm}3$ Nr. 202 zentrisch $\text{F}23$ Nr. 196 azentrisch
Dichte	für Cu_6PbO_8 berechnet: $\rho = 6.057 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tab. 29: (Fortsetzung) Morphologie und Kristalldaten des vermessenen Einkristalls.

Absorptionskoeffizient (für Cu_6PbO_8 berechnet)	$\mu = 375.45 \text{ cm}^{-1}$
Messmethode	$\theta - 2\theta$ scan
Messbereich	$\{ 2\theta/2^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ \}$
Scanbreite	$1.8^\circ + 0.692 \sin \theta$
Scangeschwindigkeit	$1^\circ/\text{min}$
Messung des Untergrunds an jedem Ende des scans	je 20 sec
Korrekturfaktoren für Absorbtion	7.58 bis 14.7
Anzahl vermessene Reflexe inkl. Standardreflexe	1990
Anzahl vermessene Reflexe exkl. Standardreflexe	1723
Unabhängige Reflexe	258
Beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$	255

Tab. 30: Messbedingungen und Reflexstatistik für Murdochit

Drei Standardreflexe aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raumes wurden in regelmässigen Intervallen vermessen. Es wurden jedoch keine signifikanten Veränderungen beobachtet.

Aufgrund der sehr zahlreichen Auslöschungen innerhalb der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ wurden nur die "erlaubten" Reflexe vermessen. Es wurden jedoch 50 "ausgelöschte Reflexe" sorgfältig überprüft, wobei keine Verletzung der Auslöschungsgesetze beobachtet werden konnte.

Nach Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe verblieben 258 unabhängige Reflexe, welche für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert wurden.

Die Entfernung des Einkristalls zur Datensammlung vom Muttergestein führte zu zwei Flächen mit einspringenden Kanten ($03\bar{4}$ und 064). Da das XRAY-Programmsystem solche Fälle nicht miteinschliesst, musste die Kristallform für die Absorptionskorrektur angenähert werden. Der daraus maximal resultierende Fehler für F^2 kann mit 10 % angenommen werden.

Alle Berechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem X-RAY Programmsystem (Stewart, Kundell und Baldwin 1972 [29]) auf einer CDC 6400/6500 Grossrechenanlage der ETH Zürich ausgeführt.

Die atomaren Streufaktoren für Pb^{4+} , Cu^{2+} , O^{1-} , Cl^{-} und Br^{-} wurden nach Cromer und Mann [30] berechnet.

Die Lagen der Schweratome Pb^{4+} und Cu^{2+} konnten aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese berechnet werden. Die vier Blei-Ionen liegen in speziellen Lagen $4a$ ($0,0,0$), die 24 Kupfer-Ionen in der speziellen Lage $24d$ ($1/4,1/4,0$). Die Verfeinerung dieser Positionen und der isotropen thermischen Schwingungsparameter der Schweratome führte zu einem R-Wert von 0.147.

Die Lagen der Pb^{4+} stimmen mit jenen überein, welche anfänglich von Christ und Clark [52] vorgeschlagen wurden. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen schlagen die Autoren eine statistische Verteilung der 24 Kupfer-Ionen auf die 28 Plätze der Lagen 24d und 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) vor.

Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte weitere Elektronendichten auf den speziellen Lagen 4b und 32f. Hingegen konnten auf den Positionen 8c und 24e, wo Christ und Clark Sauerstoffionen gefunden hatten, keine Peaks gefunden werden. Die schwächeren Peaks der Lage 32f wurde den Sauerstoffionen zugeordnet.

Wegen des variierenden Chlor- und Bromgehalts von Murdochit bezüglich verschiedener Fundorte (vgl. Tab. 28. oder [51]) nahmen wir an, dass die Lage 4b statistisch durch Chlor oder Brom besetzt ist.

Unter Berücksichtigung der analytischen Ergebnisse von Burke und Maaskant (vgl. Tab. 28 oder [51]), wurden die Verfeinerungen bei einem $\text{Cl}^- : \text{Br}^-$ Verhältnis von 2 : 1 angesetzt. Bei einer totalen Besetzung der Lage 4b durch Halogene von $2x$ wurde die Besetzung y der Lage 32f durch Sauerstoff über die Beziehung $y = 1 - \frac{x}{8}$ fixiert.

Diese Abhängigkeitsbeziehung erfüllt die Anforderungen an die Elektroneutralität der Verbindung. Diese lässt sich mit der Formel $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl}, \text{Br})_{2x}$ ausdrücken.

Am Schluss der Verfeinerung betrug das Chlorid-Bromid-Verhältnis 64 : 36, die totale Besetzung der Lage 4b durch Halogene 1.00(2). Daraus ergab sich die Besetzung der Lage 32f durch Sauerstoffe zu 0.94. Der Inhalt einer Elementarzelle Murdochit (Probe Hansonburg) kann somit als



beschrieben werden.

Versuche, 1/12 der Cu^{2+} -Ionen der Lage 24d durch Pb^{4+} -Ionen zu besetzen, um so an Stelle von Sauerstoffvakanz Elektro-neutralität zu erreichen, führten zu divergierenden Verfeinerungen und höheren R-Werten.

Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für Cu^{2+} und O^- sowie Anwendung von "Full Matrix" Kleinst-Quadrate Verfeinerungen führten zu einem R-Wert von 0.027 und zu einem gewichteten R-Wert

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2}{\sum w_i |F_{O_i}|^2}} = 0.026$$

Dabei wurde die Funktion

$$\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2$$

minimalisiert, wobei

$$w_i = \frac{1}{\sigma_{F_{O_i}}^2}$$

der Gewichtung eines einzelnen Reflexes entspricht, die aus der Zählstatistik der Datacollection abgeleitet wurde.

Zu Vergleichszwecken wurde ausgehend von den strukturellen Parametern von Christ und Clark [52] mit unseren Messdaten vom Murdochit eine Kleinst-Quadrate Verfeinerung ausgeführt. Diese führte jedoch zu einer eher mässigen Uebereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren und endete bei einem R-Wert von 0.129.

Ortskoordinaten und thermische Parameter, welche aus unseren Verfeinerungen hervorgingen, sind in den Tabellen 31 und 32 aufgeführt.

Atom	Lage	x	y	z	Populationsparameter	$B(\text{\AA}^2 \cdot 10^2)$
Pb ⁴⁺	4a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.51
Cu ²⁺	24d	0.25	0.25	0.0	1.0	0.47 ¹⁾
O ⁻	32f	0.1429(2)	0.1429(2)	0.1429(2)	0.94	0.55 ¹⁾
Cl ⁻	4b	0.5	0.5	0.5	0.64	3.74
Br ⁻	4b	0.5	0.5	0.5	0.36	1.60

Tab. 31: Ortskoordinaten und thermische Parameter von Murdochit.

1) Isotrope therm. Parameter vor der anisotropen Verfeinerung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu ²⁺	81(2)	81(2)	72(3)	-25(2)	0	0
O ⁻	54(6)	54(6)	54(6)	2(2)	2(6)	2(6)

Tab. 32: Mittlere quadratische Amplituden der Vibration in $10^4 \text{\AA}^2$.

Die berechneten Temperaturfaktoren entsprechen dem Ausdruck

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

Die resultierenden thermischen Parameter für Murdochit zeigen eher kleine absolute Werte. Dies ist auf die Probleme der Absorptionskorrektur zurückzuführen, welche sich aus der Morphologie des vermessenen Einkristalls ergab.

Diskussion der Struktur

Die Struktur von Murdochit kann wie folgt beschrieben werden:

PbO_8 -Würfel sind über alle Kanten mittels Cu^{2+} -Ionen verbrückt, welche so eine quadratisch-planare CuO_4 -Baueinheit bilden und ein dreidimensionales Netzwerk aufspannen (vgl. Fig. 40). Die so entstandenen Zwischenräume werden durch Halogenidionen besetzt, welche ein $(4+2)$ gestrecktes $\text{CuO}_4(\text{Cl},\text{Br})_2$ -Oktaeder vervollständigen.

Fig. 40 zeigt einen Ausschnitt aus der dreidimensionalen Verknüpfung von PbO_8 - und $\text{CuO}_4(\text{Cl},\text{Br})_2$ -Polyedern.

a)

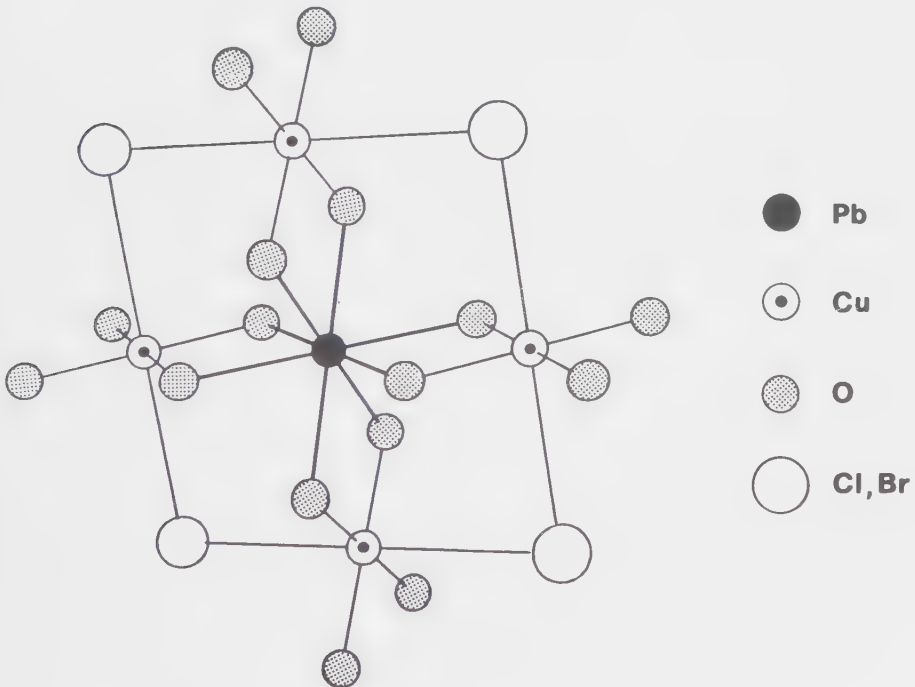


Fig. 40: Ausschnitt aus der Struktur von Murdochit.

a) Chemische Verknüpfung der $[\text{PbO}_8]$ - und $[\text{CuO}_4\text{X}_2]$ - Polyeder.

b)

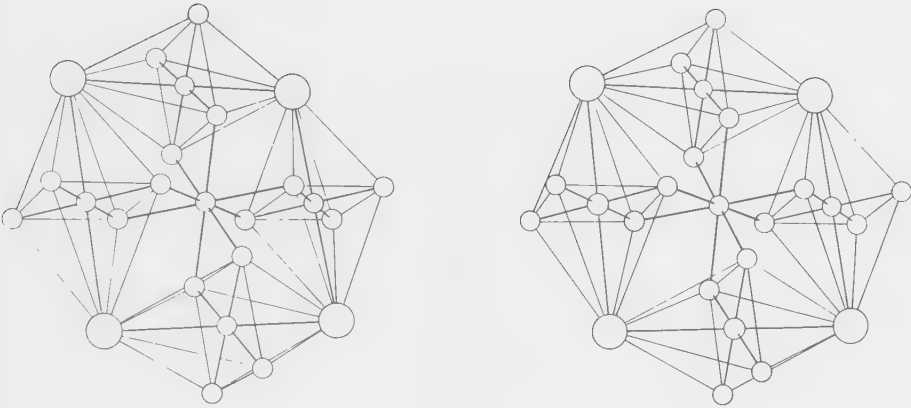


Fig. 40: Fortsetzung, Ausschnitt aus der Struktur von Murdochit.

b) Stereodiamgramm der Polyeder-Verknüpfung.

Die Stereochemie der Kupfer- und Bleikoordination ist in Fig. 41 bzw. Fig. 42 wiedergegeben.

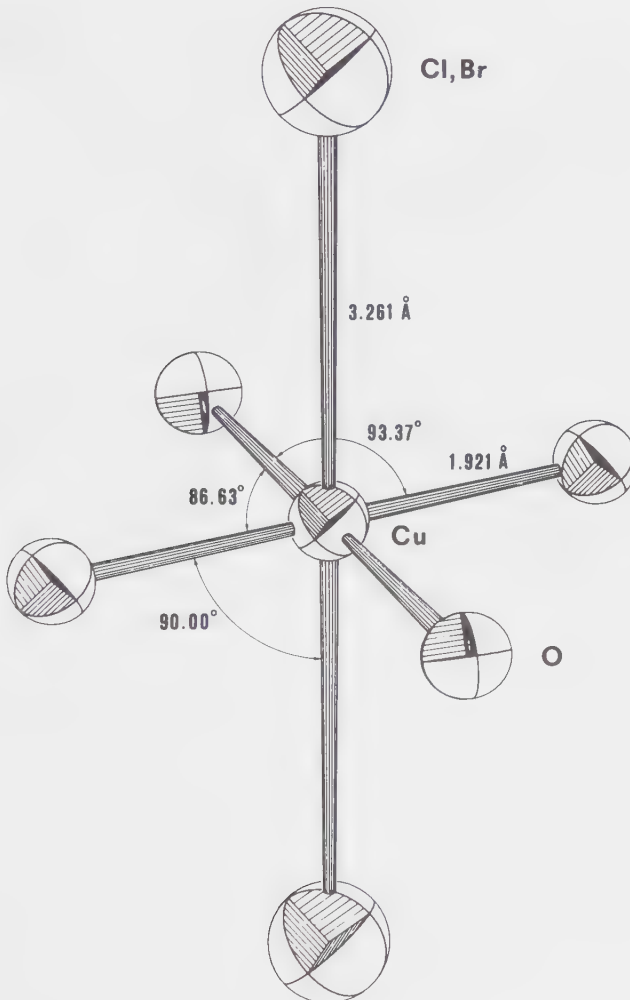


Fig. 41: Das verzerrte CuO_4X_2 -Oktaeder in Murdochit.

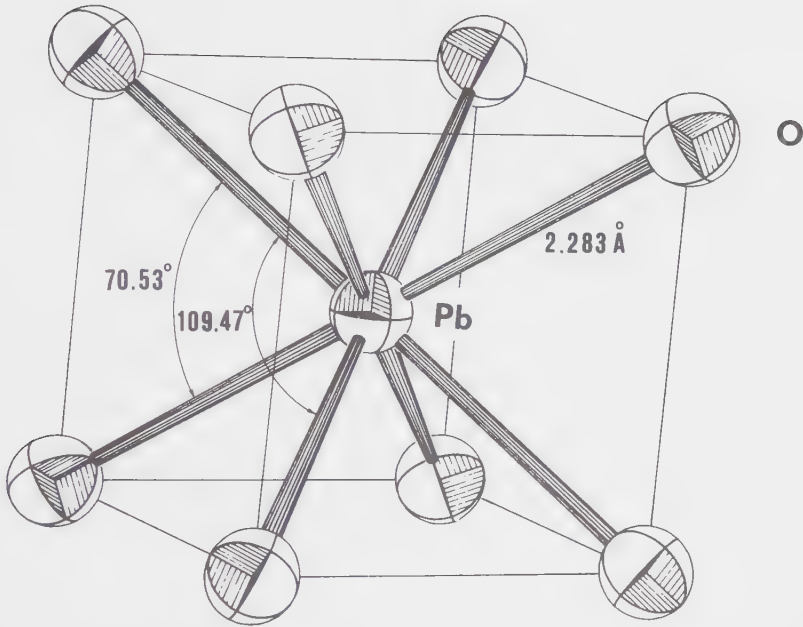


Fig. 42: Das PbO_8 -Polyeder in Murdochit.

Die sich ergebenden Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 33 zusammengefasst:

<u>Cu₄ (Cl,Br)₂-Oktaeder:</u>		<u>PbO₈-Würfel:</u>	
Cu-O	4 x 1.921(1) Å	Pb-O	8 x 2.283(1) Å
Cu-X	2 x 3.261(2) Å		
O-Cu-O	2 x 93.37(4) °	O-Pb-O	12 x 109.47(6) °
	2 x 86.63(4) °		12 x 70.53(6) °
	2 x 180°		4 x 180°
X-Cu-X	180°		
X-Cu-O	8 x 90°		

Tab. 33: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Murdochit mit ihren Standardabweichungen.

Die Kupfer-Sauerstoff-Abstände von 4 x 1.921(1) Å im CuO₄X₂-Oktaeder sind eher kurz gegenüber denjenigen in vergleichbaren Verbindungen (siehe Tab. 27 und Fig. 39 oder [55]), stimmen jedoch gut mit den Erwartungen aus magnetischen Eigenschaften von Murdochit überein [56]:

Oberhalb Raumtemperatur ist das Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta = -700 \pm 50^\circ\text{C}$ erfüllt. Das effektive magnetische Moment pro Cu²⁺-Ion beträgt $1.75 \pm 0.02 \mu\text{B}$, was dem Wert für vollständig gelöschttes Bahnmoment sehr nahe kommt [57].

Gesicherte Beispiele für eine Koordinationszahl grösser sechs für Pb^{IV} sind sehr wenige bekannt. Sie beinhalten alle eine zumindest teilweise Involvierung von Sauerstoffpaaren aus Chelatliganden [58].

Häufig wird für Pb^{4+} eine oktaedrische Umgebung gefunden, wie z.B. in PbO_2 ($6 \times 2.18 \text{ \AA}$) oder in Pb_3O_4 ($6 \times 2.14 \text{ \AA}$). Die in Murdochit etwas längeren Pb-O-Abstände von $8 \times 2.283(1) \text{ \AA}$ lassen sich gut mit der grösseren Raumbeanspruchung der achtfachen gegenüber der sechsfachen Koordination erklären.

Das Sauerstoffion ist annähernd tetraedrisch von einem Pb^{4+} - und drei Cu^{2+} -Ionen umgeben, wie in Fig. 43 gezeigt wird.

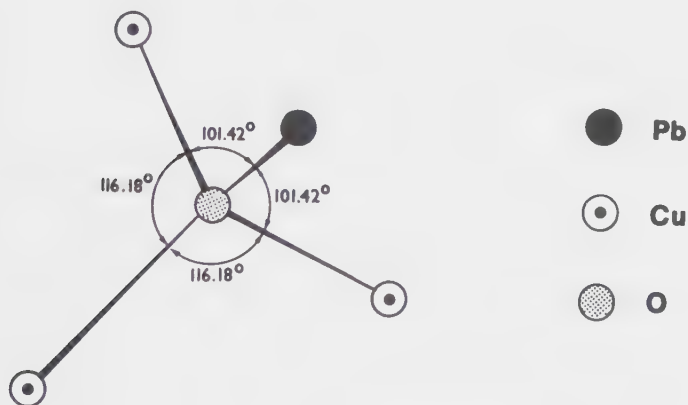


Fig. 43: Koordination des Sauerstoffs in Murdochit.

Die Halogenionen sind von 12 Cu^{2+} -Ionen in Form eines Würfels umgeben, wobei über vier Würfelflächen ein zusätzliches Cu^{2+} -Ion sitzt.

2.1.3. Stöchiometrie

Nach unseren strukturellen Untersuchungen an natürlich vorkommenden Murdochit aus New Mexico lässt sich in Uebereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen von Burke und Maaskant [54] die von Fahey [49] vorgeschlagene ideale Zusammensetzung von Murdochit als Cu_6PbO_8 nicht mehr aufrecht erhalten. Diese wurde in Anlehnung an die von Kaspar und Prener 1953 gefundene Struktur von Mg_6MnO_8 [59] vorgeschlagen, welche jedoch zur wahren Struktur von Murdochit nicht isotyp ist.

Es stellt sich auch die Frage, ob überhaupt ein Strukturtyp AB_6O_8 existiert, und wenn ja, ob Mg_6MnO_8 ein Vertreter dieser Klasse ist. Bei der Synthese von Mg_6MnO_8 (vgl. [59]) wird das im Ueberschuss zugegebene MgO durch Kochen in 10 % NH_4Cl entfernt.

Es wäre durchaus denkbar, dass die Chloridionen auch das Produkt beeinflussen, wobei $\text{Mg}_6\text{MnO}_{8-x}\text{Cl}_{2x}$ entstehen könnte.

Die Strukturbestimmung an Mg_6MnO_8 beruht auf pulverröntgenographischen Untersuchungen, wobei 38 Reflexe in Betracht gezogen wurden. Es traten die gleichen Probleme bei der Verteilung der 24 Mg^{2+} -Ionen in der Elementarzelle auf, wie sie Christ & Clark für Cu^{2+} bei Murdochit begegneten.

Obschon dieser Strukturvorschlag von Kaspar und Prener bis zu einem R-Wert von 0.06 verfeinert werden konnte, dürfen diese Daten nicht überbewertet werden; da nur sehr wenig Reflexe erfasst wurden.

Allerdings sind die von ihnen gefundenen Metall-Sauerstoff-Abstände durchaus vernünftig und konsistent mit Daten aus der Literatur: $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$: 6 x 1.928 Å (vgl. MnO_2 : 2 x 1.86, 1 x 1.89, 1 x 1.91, 2 x 1.92 Å [60]) und Mg-O : 2 x 2.095, 4 x 2.102 Å (vgl. MgO : 6 x 2.106 Å [58])

Die Tatsache, dass natürlicher Murdochit Halogenidionen enthält, stellt die Frage nach der realen Zusammensetzung.

Die Formel $\text{Cu}_{6+x}\text{Pb}_{1-x}(\text{O},\text{Cl},\text{Br})_8$, welche von Burke und Maaskant [54] vorgeschlagen wurde ist nicht zutreffend, da die Halogenionen nicht dieselben Gitterplätze besetzen wie die Sauerstoffionen.

Die kristallchemisch gut vertretbare Formel $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$ stimmt mit den Ergebnissen der Strukturbestimmung und den Analysenresultaten von Burke und Maaskant gut überein.

Diese Formel wird auch Murdochit-Mineralien aus andern Lokalitäten gerecht, da sie weder das Chlorid : Bromid-Verhältnis noch die maximale Halogenidionen-Konzentration fixiert.

Mit dem in der Strukturbestimmung gefundenen Wert für x ($2x = 1.00(2)$) wird die chemische Zusammensetzung für Murdochit aus der Hansonburg-Mine



was zwei Sauerstoffleerstellen pro Elementarzelle entspricht:



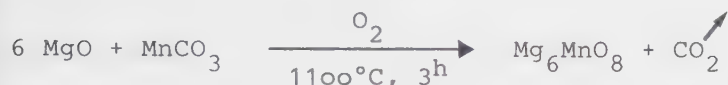
2.1.4 Syntheseexperimente

Synthetisch hergestellter Murdochit würde sicher zur Lösung des Problems der idealen Zusammensetzung beitragen, zumal auch Mg_6MnO_8 als Vertreter des Typs AB_6O_8 bisher allein dasteht (vgl. dazu auch 2.1.3.).

Es wurden Experimente mit und ohne Beteiligung von Halogenidionen gemacht.

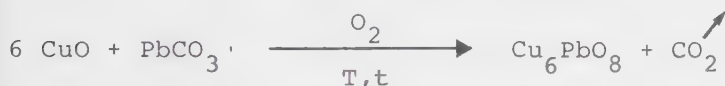
I. Methode nach Kaspar und Prener [52]

Zur Darstellung von MgMnO_8 haben die Autoren ein Gemisch von MgO und MnCO_3 im Verhältnis 8:1 während drei Stunden bei 1100°C in einer Sauerstoff-Atmosphäre getempert.



Das überschüssige MgO wurde durch Kochen in 10 % NH_4Cl -Lösung entfernt.

Formal wurde folgende Reaktion angestrebt:



Das Gemisch wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel auf einem Mettler TA-1 Thermoanalyzer in strömender Sauerstoff-Atmosphäre ausgeführt. Sämtliche Produkte wurden pulverröntgenographisch identifiziert.

Edukte	$p\text{O}_2$	T	t	Produkte
$\text{CuO}, \text{PbCO}_3$ 8:1	1 atm	485°C	5^{h}	$\text{Cu}, \text{Pb}_3\text{O}_4$
$\text{CuO}, \text{PbCO}_3$ 8:1	1 atm	875°C	5^{h}	$\text{CuO}, \text{PbO}, \text{Pb}$

Tab. 34: Synthesebedingungen I
für Murdochit

Die angegebenen Produkte konnten eindeutig identifiziert werden; es traten noch einige weitere Linien auf, welche jedoch nicht zugeordnet werden konnten. Murdochit selbst trat unter den genannten Synthesebedingungen nicht auf.

II. Temperung des "natürlichen" Murdochitgemisches

Möglicherweise würde die Anwesenheit von Halogenid-Ionen die Bildung von Murdochit katalysieren oder das Produkt stabilisieren. Als Eduktgemisch wurden die Verhältnisse von Murdochit aus der Tchah-Khuni mine, wie sie von Burke und Maaskant nachgewiesen wurden, gewählt.

Die Ausführung selbst entspricht derjenigen aus Experiment 1.

Edukte	pO ₂	T	t	Einwaage	Produkte
80.58 % CuO	1 atm	275°C	6,5 ^h	1.058 g	CuO, PbO, (PbO ₂)
13.42 % PbO ₂		525°C	9,5 ^h	1.034 g	CuO, PbO, Cu ₆ PbO ₈ ?
4.50 % CuCl ₂		625°C	11,0 ^h	1.052 g	CuO, PbO
1.50 % CuBr ₂		825°C	15,0 ^h	1.059 g	CuO, Pb, (PbO)

Tab. 35: Synthesebedingungen II
für Murdochit

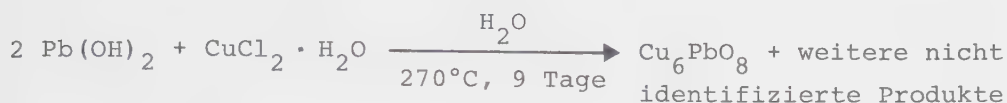
Bei derjenigen Probe, welche bei 525°C getempert wurde, sind die Haupt-Linien von Murdochit schwach erkennbar, doch sind Ueberlagerungen mit Linien anderer, nicht identifizierter Produkte denkbar.

III. Synthese unter höherem Sauerstoffdruck

Da Murdochit Pb^{IV} enthält, PbO₂ aber bei Temperaturen oberhalb 290°C zu PbO zerfällt, wurde ein geschlossenes System unter erhöhtem Sauerstoffdruck in Erwägung gezogen. Die Verwendung von elementarem Sauerstoff führte beim Abschmelzen des Bombenrohres zu Problemen, so dass auf einen festen Sauerstoff-Lieferanten ([Cu(H₂O)₆](ClO₄)₂) ausgewichen wurde. Als Edukt wurde dasselbe Gemisch wie in Experiment II verwendet. Die Reaktion wurde während 1 Monat bei 500°C belassen. Der Sauerstoffdruck betrug 6 atm. Es entstanden ausser Cl₂ und HCl keine neuen Produkte.

IV. Methode nach Winchell und Wenden [61]

Als Nebenprodukt der Synthese von Diaboleit, $\text{Pb}_2\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$, erhielten Winchell und Wenden 1968 unter hydrothermalen Bedingungen Murdochit:



Pb(OH)_2 wurde aus $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gefällt und pulverröntgenographisch identifiziert.

Edukte	T	PH_2O	t	Produkte
2.83 g Pb(OH)_2	270°C	55 atm	9 Tage	Pb(OH)Cl, CuO
1.83 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
10 ml H_2O	270°C	55 atm	20 Tage	Pb(OH)Cl, CuO

Tab. 36: Synthesebedingung IV
für Murdochit

Sämtliche Experimente wurden in einem teflonbeschichteten Autoklaven ausgeführt. Beim 20-tägigen Experiment entstanden sehr viele Produkte gelber, roter und grüner Farbe, welche jedoch nicht identifiziert wurden.

Zusammenfassend lässt sich wohl sagen, dass die einzige Möglichkeit, Murdochit zu synthetisieren, auf hydrothermale Weg gesucht werden muss.

2.2. $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.2.1. Literatur und Problemstellung

Die durch das Jahn-Teller Theorem geforderte Aufhebung der Bahnentartung des ${}^2\text{E}_g$ -Grundzustandes (Symmetrie O_h) in d^9 -Systemen kann prinzipiell sowohl durch eine Weitung als auch durch eine Stauchung des Koordinationsoktaeders entlang einer 4-zähligen Achse erfolgen [62]. In beiden Fällen wird eine Aufspaltung der entarteten d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale bewirkt. (Vgl. Fig. 1). Aufgrund von MO-Berechnungen lässt sich in geeigneten Fällen (z.B. für CuF_6^{4-} [63]) die Stärke einer zu erwartenden Verzerrung voraussagen, nicht aber ihre Richtung. Diese scheint stark vom Ausmass der kovalenten Bindungsanteile beeinflusst zu sein [64].

Die überwiegende Mehrzahl der untersuchten CuX_6 -Polyeder zeigt (4+2) elongierte Oktaeder. Als gesichert kann heute die (2+4) gestauchte Kupfer-Koordination in $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ gelten (vgl. 1.2.4. oder [21]).

$\text{Cu}(\text{dien})_2(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{methoxyacetat})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scheinen eine solche Koordination aufgrund der sterischen Erfordernisse der bi- und tridentaten Chelatliganden zu zeigen.

Die wahre Koordination aller Cu^{2+} -Ionen in Paratacamit ($\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), in der 1/4 aller Cu^{2+} -Ionen $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -Polyeder ausbilden, konnte noch nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden (vgl. [22], [74]).

VERBINDUNG	LITERATUR	STRUKTURBESTIMMUNG	Cu-X ABSTÄNDE [Å]	BEMERKUNGEN
$\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ bei 295 K	Takagi et. al. 1975 [21]	Einkristall, Diffraktometer, ca. 1430 Reflexe, R = 6.2 %	Cu-N: 2.063 (2x) 2.166 (2x) 2.176 (2x)	Erklärung des (2+4)-gestauchten Oktaeders durch einen 2-dimensionalen Jahn-Teller-Effekt (vgl. 1.2.4.)
$\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Fleet, 1975 [65]	Einkristall, Diffraktometer, ca. 1030 Reflexe Gemittelte Struktur: R = 1.9 % Struktur mit Berücksichtigung der Ueberstruktur: 2.19 (2x) R = 6.0 %	Cu(1)(OH)_6 -Polyeder: Cu(2) und Cu(3) bilden $\text{Cu(OH)}_4\text{Cl}_2$ -Polyeder. Cu-O: 2.12 (6x) bzw. 1.93 (2x) 2.19 (2x) 2.20 (2x)	Die Strukturbestimmung beruht auf der Annahme einer rhomboedrischen Elementarzelle, was mit Sicherheit nicht zutrifft [74].
	Oswald & Dubler [75] vgl. auch Dubler, 1976 [22]	Einkristall, Diffraktometer, 735 Reflexe R = 6.0 % R _w = 4.7 %	Cu(1)(OH)_6 -Polyeder: Cu(2) und Cu(3) bilden $\text{Cu(OH)}_4\text{Cl}_2$ -Polyeder. Sicher nicht unverzerrt oktaedrisch.	Auch die gewählte monokline Zelle scheint lediglich die Substruktur zu beschreiben. Die wahre Struktur ist möglicherweise triklin. Kein Hinweis aus thermoanalytischen Daten auf einen Phasenübergang dyn.J.T.E. $\rightleftharpoons$ stat.J.T.E. (vgl. 1.2.2.)
$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kamenar 1969 [66]	Einkristall, Filmdaten ca. 530 Reflexe R = 10.9 %	Cu-O: 2.02 (2x) 2.14 (2x) 2.15 (2x)	Aufgrund der sehr grossen Standardabweichungen in den Bindungslängen gegenüber dem unverzerrten Oktaeder nicht signifikant verschieden.
Bis(diaethylentriamin)-Cu(II)-nitrat "Cu(dien) ₂ (NO ₃) ₂ "	Stephens 1969 [67]	Einkristall, Filmdaten geschätzte Intensitäten ca. 1330 Reflexe R = 8.7 %	Cu-N: 2.002 (2x) 2.170 (2x) 2.236 (2x)	Einfluss des tridentaten Chelatliganden auf die Cu(II)-Koordination?
$\text{Cu}(\text{methoxyacetat})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Prout et al. 1968 [68]	Einkristall, Filmdaten geschätzte Intensitäten ca. 720 Reflexe R = 11.5 %	Cu-O: 1.93 (2x) 2.13 (2x) 2.16 (2x)	Einfluss des bidentaten Chelatliganden auf die Cu(II)-Koordination?

Tab. 38: Zusammenfassung experimenteller Daten zu Kristallstrukturbestimmungen an Cu(II)-Verbindungen mit (2+4) tetragonal gestauchten Oktaedern.

Einer Kristallbestimmung von Kamenar 1969 zufolge soll das basische Quecksilber-Kupfer-Nitrat $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine (2+4) tetragonal gestauchte Koordination am Cu^{2+} -Ion aufweisen [66]:

Die Elementarzelle wurde mittels Weissenberg-Drehkristall-Verfahren zu

$$\begin{aligned} a &= 7.33 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ b &= 8.87 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c &= 6.75 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ \beta &= 112^\circ 32' \pm 15' \end{aligned}$$

bestimmt. $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gehört der Raumgruppe $P2_1/c$ an und weist zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Mit "Multiple-Film" Weissenberg-Aufnahmen wurden 526 unabhängige Reflexe vermessen. Es resultierte eine Struktur, in der stark verzerrte HgO_6 -Oktaeder mit mässig verzerrten CuO_6 -Oktaedern über gemeinsame Sauerstoffe sowie mittelstarke Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind.

Die Anordnung um Cu^{2+} ist (2+4) tetragonal gestauch:

$$\begin{aligned} \text{Cu-O-Abstände: } 2 \times 2.02(4) \text{ \AA} & \quad (\text{H}_2\text{O}) \\ 2 \times 2.14(4) \text{ \AA} & \quad (\text{OH}^- \text{-Ion}) \\ 2 \times 2.15(4) \text{ \AA} & \quad (\text{NO}_3^- \text{-Ion}) \end{aligned}$$

Diese Anordnung konnte bis zu einem R-Wert von 0.109 verfeinert werden.

Aufgrund der grossen Standardabweichungen der Cu-O-Abstände von $0.04 \text{ \AA}$ kann eine unverzerrt oktaedrische Koordination am Cu^{2+} nicht ausgeschlossen werden.

Ausserdem erscheint das Resultat, dass der Sauerstoff von H_2O kürzer ans Cu^{2+} -Ion gebunden sein soll als der Sauerstoff des OH^- -Ions, überprüfenswert.

2.2.2. Strukturbestimmung und Diskussion

Einkristalle wurden nach einer Vorschrift von Finzi [69] hergestellt.

Zuverlässige Zelldimensionen, welche signifikant von denjenigen Kamenars [65] abwichen, wurden durch exakte Vermessungen von hoch aufgelösten Pulver-Röntgenaufnahmen (Guinier-Kamera mit Johansson-Monochromator für $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) gewonnen.

Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen von 56 Reflexen konvergierten bei einer Uebereinstimmung von 2.5 % und führten zu folgenden Zellparametern:

$$\begin{aligned} a &= 7.310(1) \overset{\circ}{\text{Å}} \\ b &= 8.922(2) \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \beta = 111.72(2)^\circ \\ c &= 6.711(1) \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Die berechneten und beobachteten 2θ -Werte sind einander in Tab. 38 gegenübergestellt.

h	k	l	$2\theta_{\text{beob.}}$	$2\theta_{\text{berech.}}$	Differenz
1	0	1	12.95000	13.02483	-.07483
1	1	0	16.40000	16.38914	.01086
0	1	1	17.31000	17.33759	-.02759
1	1	-1	18.28000	18.27143	-.00957
0	2	0	19.87500	19.88453	-.00953
1	2	0	23.81000	23.84357	-.03357
2	0	-1	24.72500	24.76297	-.03797
2	0	0	26.22500	26.22185	.00315
2	1	-1	26.70000	26.72906	-.02906
2	1	0	28.12500	28.09293	.03207
0	0	2	28.59000	28.61210	-.02210
0	1	2	30.34500	30.34751	-.00251
2	0	-2	30.93000	30.91307	.01693
1	3	0	32.85000	32.84641	.00359
2	2	0	33.17500	33.12609	.04891
0	3	1	33.33000	33.35025	-.02025
1	2	-2	33.50000	33.48583	.01417
1	3	-1	33.85000	33.86612	-.01612
0	2	2	35.10000	35.08882	.01118
1	0	2	35.80000	35.83891	-.03891
2	2	-2	37.05000	37.02929	.02071
1	3	1	37.92500	37.92145	.00355
3	1	-1	38.22500	38.25622	-.03122
2	3	-1	39.27500	39.29428	-.01928
3	0	-2	39.57500	39.57439	.00061
3	0	0	39.80000	39.78488	.01512
0	4	0	40.40000	40.40161	-.00161
1	2	2	41.35000	41.31890	.03110
1	1	-3	41.70000	41.68316	.01684
1	4	0	42.65000	42.62577	.02423
2	1	-3	42.96500	42.95551	.00949
0	1	3	44.70000	44.73829	-.03829
3	2	0	44.85000	44.86000	-.01001
2	0	2	45.20000	46.21169	-.01169
0	2	3	48.27500	48.27053	.00447
3	3	-1	48.27500	48.24016	.03484
2	4	0	48.80000	48.80605	-.00605
1	4	-2	49.06000	49.06803	-.00803
0	4	2	50.25000	50.25276	-.00276
4	0	-2	50.76500	50.78786	-.02286
2	2	2	50.76500	50.77437	-.00937
4	1	-1	51.25000	51.25164	-.00164
2	4	-2	51.72500	51.72272	.00228
2	3	-3	52.21000	52.21914	-.00914
0	5	1	53.35000	53.35569	-.00569
0	3	3	53.75000	53.76566	-.01566
4	0	0	54.01000	53.95930	.05070
4	2	-2	55.05000	55.07012	-.02012
1	0	-4	55.37500	55.33509	.03991
1	5	1	56.60000	56.60732	-.00732
3	3	-3	56.90000	56.89073	.00927
3	3	1	57.20000	57.21106	-.01106
2	5	-1	57.62000	57.62736	-.00736
3	4	0	58.05000	57.99641	.05359
4	2	0	58.05000	58.07965	-.02965
3	2	2	58.55000	58.54220	.00780

Tab. 38: Uebereinstimmung von beobachteten und berechneten 2θ -Werten für $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Weissenbergaufnahmen ($h0\ell$, $h1\ell$, $h2\ell$, $h3\ell$, und $h4\ell$) bestätigten die von Kamenar gefundene Raumgruppe $P2_1/c$.

Kristall-Morphologie	$0.046 \times 0.038 \times 0.040 \text{ mm}$ Farbe blaugrün begrenzende Flächen: 011 und $0\bar{1}\bar{1}$ $0\bar{1}1$ und $01\bar{1}$ 100 und $\bar{1}00$
Zellkonstanten	$a = 7.310(1) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $b = 8.922(2) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6.711(1) \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $\beta = 111.72(2)^\circ$ $V = 406.6(3) \overset{\circ}{\text{\AA}}^3, Z = 2.$
Auslöschungen	$h0\ell : \ell = 2n + 1$ $0k0 : k = 2n + 1$
Raumgruppe	$P2_1/c$ Nr. 14
Dichte (berechnet)	$\rho = 3.75 \text{ g cm}^{-3}$

Tab. 39: Morphologie und Kristalldaten des vermessenen Einkristalls.

Absorptionskoeffizient	$\mu = 220.49 \text{ cm}^{-1}$
Messmethode	$\Theta - 2\Theta \text{ scan}$
Messbereich	$\{2\Theta/2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ\}$
Scanbreite	$2.0^\circ + 0.692 \sin \Theta$
Scangeschwindigkeit	$1^\circ/\text{min}$
Messung des Untergrunds an jedem Ende des Scans	je 20 sec
Korrekturfaktoren für Absorption	1.79 bis 2.51
Anzahl vermessene Reflexe inkl. Standardreflexe	3293
Anzahl vermessene Reflexe exkl. Standardreflexe	2713
Unabhängige Reflexe	1188
Beobachtete Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	680

Tab. 40: Messbedingungen und Reflexstatistik für



Drei Standardreflexe aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raumes wurden in regelmässigen Intervallen vermessen. Es wurden jedoch keine signifikanten Veränderungen beobachtet.

Aufgrund der von Kamenar gefundenen (2+4) tetragonal gestauchten Anordnung am Cu^{2+} -Ion wurden die Auslöschungen sowie allfällige Ueberstrukturreflexe sehr sorgfältig untersucht.

Nach Mittelung der symmetrieverknüpften Reflexe verblieben 1188 unabhängige Reflexe, welche für Lorentz- und Polarisations-effekte korrigiert wurden.

Alle Berechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem X-RAY Programmsystem (Stewart, Kundell & Baldwin 1972 [29]) auf einer CDC 6400/6500 Grossrechenanlage der ETH Zürich ausgeführt.

Die atomaren Streufaktoren für Hg^{2+} , Cu^{2+} , N° , O^{1-} und H° wurden nach Cromer & Mann [30] berechnet.

Die Lagen der Schwermetalle Hg^{2+} und Cu^{2+} konnten aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese berechnet werden. Die zwei Quecksilberionen liegen in der speziellen Lage 2a (0, 0, 0), die beiden Kupferionen in der speziellen Lage 2c (0, 0, 1/2). Die Verfeinerung mit diesen Parametern und den isotropen thermischen Schwingungs-Parametern der beiden Schweratome führte auf einen R-Wert von 0.159. Die gefundenen Positionen stimmen mit denjenigen von Kamenar [66] überein.

Die Positionen der durch Differenz-Fourier-Synthese gefundenen Atome des Nitrat-Ions stimmen recht gut mit denjenigen Kamenars überein.

Die Lageparameter der Sauerstoffe der H_2O -Molekel und des OH^- -Ions unterscheiden sich signifikant von denjenigen der alten Strukturbestimmung. Die Positionen der drei Protonen konnten durch eine weitere Differenz-Fourier-Synthese eindeutig lokalisiert und konvergierend verfeinert werden.

Einführung von anisotropen thermischen Schwingungsparametern für Hg^{2+} , Cu^{2+} , N und O^{1-} sowie Anwendung von "Full Matrix" Kleinst-Quadrate Verfeinerungen führte zu einem R-Wert von 0.025 und zu einem gewichteten R-Wert

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2}{\sum w_i |F_{O_i}|^2}} = 0.019.$$

Dabei wurde die Funktion

$$\sum w_i (|F_{O_i}| - |F_{C_i}|)^2$$

minimalisiert, wobei

$$w_i = \frac{1}{2 \sigma_{F_{O_i}}^2}$$

der Gewichtung der einzelnen Reflexe entspricht, die aus der Zählstatistik der Datensammlung abgeleitet wurde.

Ortskoordinaten und thermische Parameter, welche aus unseren Verfeinerungen hervorgingen, sind in den Tabellen 41 und 42 angeführt.

Atom	Lage	x	y	z	B ($\text{\AA}^2 \cdot 10^2$)
Hg ²⁺	2a	0.0	0.0	0.0	1.95 ¹⁾
Cu ²⁺	2c	0.0	0.0	0.5	1.20 ¹⁾
N	4c	0.3300(11)	0.2652(12)	0.0988(12)	2.76 ¹⁾
O 11	4c	0.1518(9)	0.2876(8)	0.0859(10)	2.63 ¹⁾
O 12	4c	0.3886(12)	0.1317(9)	0.1056(14)	3.20 ¹⁾
O 13	4c	0.4360(11)	0.3735(9)	0.1026(14)	3.62 ¹⁾
O 21	4c	0.8606(9)	0.4304(8)	0.1813(9)	1.82 ¹⁾
O 31	4c	0.7988(12)	0.1258(8)	0.2209(14)	2.59 ¹⁾
H 21	4c	0.681(14)	0.451(13)	0.135(15)	3.80
H 31	4e	0.824(20)	0.208(15)	0.212(21)	3.80
H 32	4c	0.648(17)	0.089(12)	0.123(17)	3.80

Tab. 41: Ortskoordinaten und thermische Parameter von
 $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1) Isotrope thermische Schwingungsparameter vor
der anisotropen Verfeinerung.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg ²⁺	323 (3)	199 (3)	180 (2)	-30 (8)	106 (2)	-6 (8)
Cu ²⁺	225 (7)	151 (7)	146 (6)	7 (22)	89 (6)	12 (23)
N	216 (44)	323 (62)	279 (47)	-18 (53)	99 (37)	4 (52)
O 11	247 (50)	293 (41)	333 (37)	6 (37)	117 (32)	6 (39)
O 12	384 (50)	259 (65)	720 (65)	68 (44)	231 (49)	51 (49)
O 13	219 (44)	288 (52)	859 (69)	-88 (41)	139 (46)	162 (49)
O 21	237 (35)	194 (40)	191 (34)	-82 (34)	66 (29)	-72 (33)
O 31	272 (43)	208 (47)	448 (50)	17 (41)	150 (39)	5 (44)

Tab. 42: Mittlere quadratische Amplituden der Vibration in $10^4 \text{ \AA}^2$.

Die berechneten Temperaturfaktoren entsprechen dem Ausdruck

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}^2 h^2 a^{*2} + U_{22}^2 k^2 b^{*2} + U_{33}^2 l^2 c^{*2} + 2U_{12} h k a^* b^* + 2U_{13} h l a^* c^* + 2U_{23} k l b^* c^*)]$$

Diskussion der Struktur

Das Grundprinzip der Struktur unterscheidet sich vom Vorschlag Kamenars [66] nicht:

Mässig stark verzerrte HgO_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Sauerstoffe und mittlere bis lange Wasserstoffbrücken mit schwach verzerrten CuO_6 -Oktaedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Hingegen wurden von Kamenar die Sauerstoffe O 21 des OH^- -Ions und O 31 der Wassermolekel falsch zugeordnet, was zur extrem kurzen Bindung von H_2O im Vergleich mit OH^- führte.

Figur 44 zeigt einen Ausschnitt der HgO_6 - und CuO_6 -Polyeder-Verknüpfung:

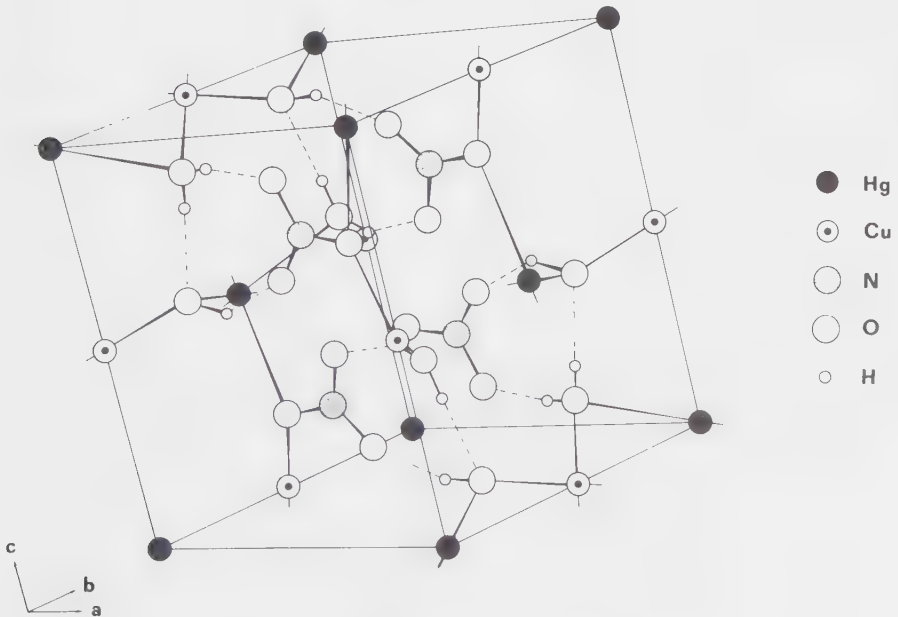


Fig. 44: Ausschnitt der Polyeder-Verknüpfung in
 $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die bereits von Kamenar [66] gefundene (2+4) tetragonal gestauchte Koordination am Cu^{2+} -Ion konnte bestätigt werden:

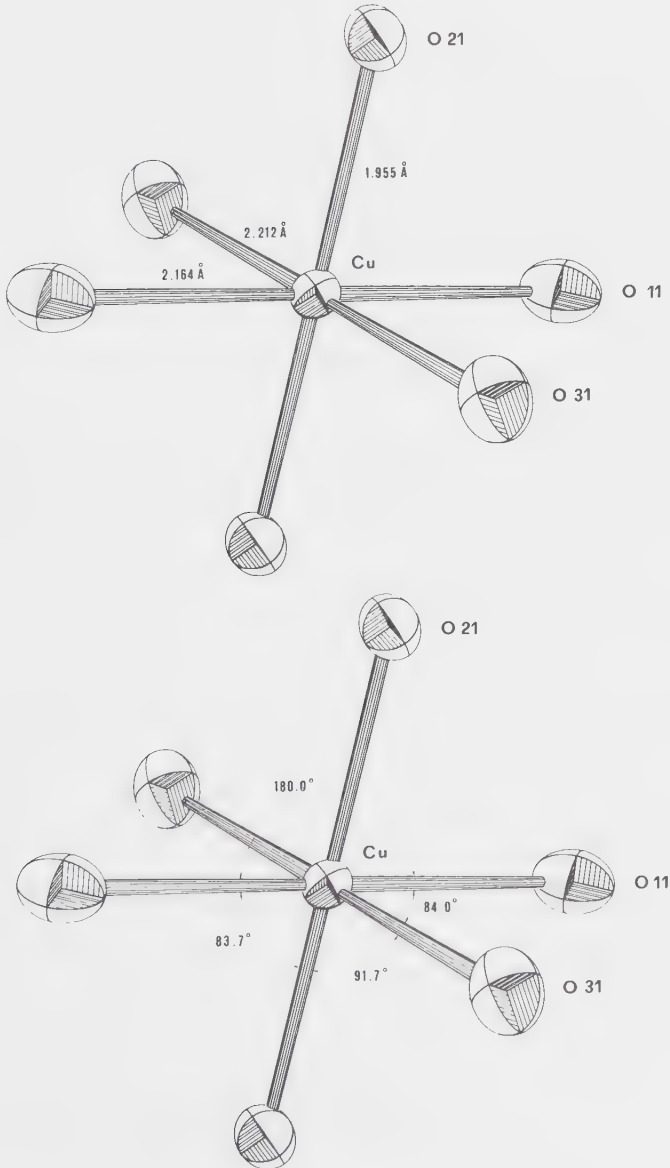


Fig. 45: Koordination des Cu^{2+} -Ions in $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kamenar hat nun die tetragonal gestauchte Anordnung am Cu^{2+} als signifikant zu gelten:

$$\text{Cu} - \text{O}_{21} = 1.955(7) \text{ \AA}$$

$$\text{Cu} - \text{O}_{11} = 2.164(7) \text{ \AA}$$

$$\text{Cu} - \text{O}_{31} = 2.212(7) \text{ \AA}$$

$$\text{Mit } \sigma(\Delta d) = \sqrt{9.8 \times 10^{-5}} = 1 \times 10^{-2} \text{ wird}$$

$$\Delta d(\text{O}_{21} - \text{O}_{31}) = 0.257(10) \text{ \AA} = 26 \sigma_{\Delta d}$$

$$\Delta d(\text{O}_{21} - \text{O}_{11}) = 0.209(10) \text{ \AA} = 21 \sigma_{\Delta d}$$

$$\Delta d(\text{O}_{11} - \text{O}_{31}) = 0.048(10) \text{ \AA} = 5 \sigma_{\Delta d}$$

Eine Beschreibung des Koordinationspolyeders um Cu^{2+} als (2+2+2) rhombisch verzerrt erscheint trotz der $5\sigma_{\Delta d}$ -Differenz zwischen den $\text{Cu}-\text{O}_{11}$ - und $\text{Cu}-\text{O}_{31}$ -Bindungslängen nicht zulässig.

Verbindung Bindung	$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [70]	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ [71]
Cu-O (OH)	1.955(7) \AA	2.03 \AA	2.00-2.08 \AA
Cu-O (H_2O)	2.212(7) \AA	-	-
Cu-O (NO_3)	2.164(7) \AA	2.43 \AA	2.18, 2.35 \AA

Tab. 43: Vergleich der Cu-O Abstände
in Kupfer-(II)-hydroxinitraten

Das am Cu^{2+} gefundene Koordinationspolyeder und die Cu-O-Bindungslängen sind nicht direkt mit denjenigen aus der Literatur vergleichbar (vgl. Tab. 43).

Die ebenfalls (2+4) gestauchte Anordnung am Hg^{2+} ist konsistent mit Daten aus der Literatur [58]:

Die Hg-O_{21} -Bindung (OH^- -Ion) ist relativ kurz (2.094 Å), jedoch mit der Hg-O-Bindungslänge in HgO (2.05 Å) vergleichbar. Die Hg-O_{11} -Bindung (NO_3^- -Ion) erscheint dagegen recht lang. Dies wird jedoch auch für Hg-O in $\text{Hg}(\text{CN})\text{NO}_3$ (2.73 Å) gefunden [72]. Mit 2.690 Å ist die H_2O -Molekel vergleichsweise schwach ans Hg^{2+} gebunden, denn z.B. in $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird der viel kürzere Hg-O (H_2O)-Abstand von 2.24 Å gefunden [73]. Dieses Verhalten mag in der vom Hg^{2+} -Ion bevorzugten linearen (X-Hg-X)-Anordnung begründet sein: Sehr kurze (HO-Hg-OH)-Bindungen und vier weitere Sauerstoffe (H_2O -Molekel bzw. NO_3^- -Ion) in bedeutend grösserem Abstand (29 bzw. 33 %). Dies wird auch in Quecksilber-Halogeniden wie NH_4HgCl_3 (27 %), K_2HgCl_4 (22 bzw. 38 %) und HgCl_2 (48 bzw. 61 %) gefunden [58].

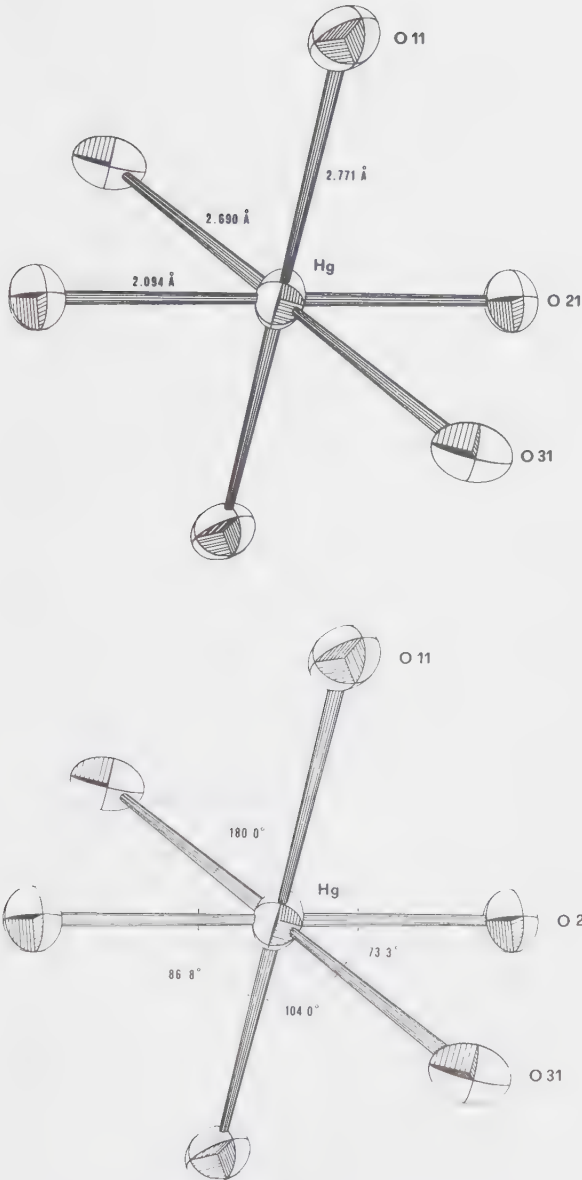


Fig. 46: Koordination des Hg^{2+} -Ions
in $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

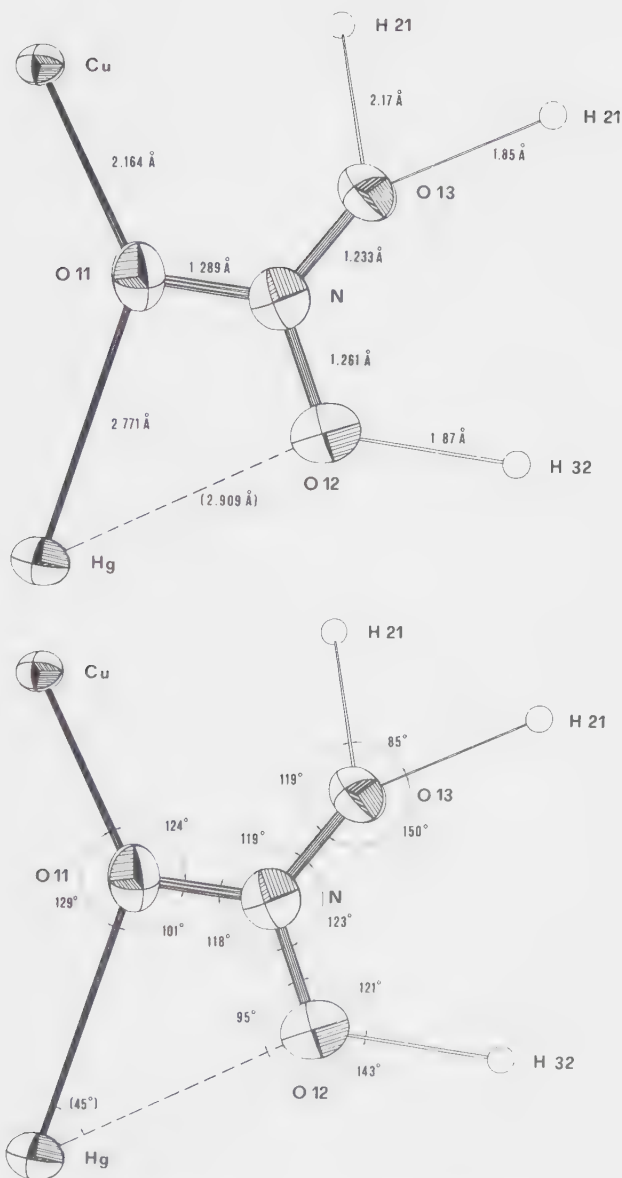


Fig. 47: Stereochemie des NO_3^- -Ions in $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Der mittlere N-O-Abstand im Nitrat-Ion ist mit 1.261 Å gut verträglich mit Daten aus der Literatur: Für $\text{Hg}(\text{CN})\text{NO}_3$ beträgt er 1.25 Å [72], in $\text{CdCu}_3(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.287 Å [70]. Die nicht an Metallionen koordinierten Sauerstoffe O_{12} und O_{13} sind am Wasserstoffbrückensystem beteiligt.

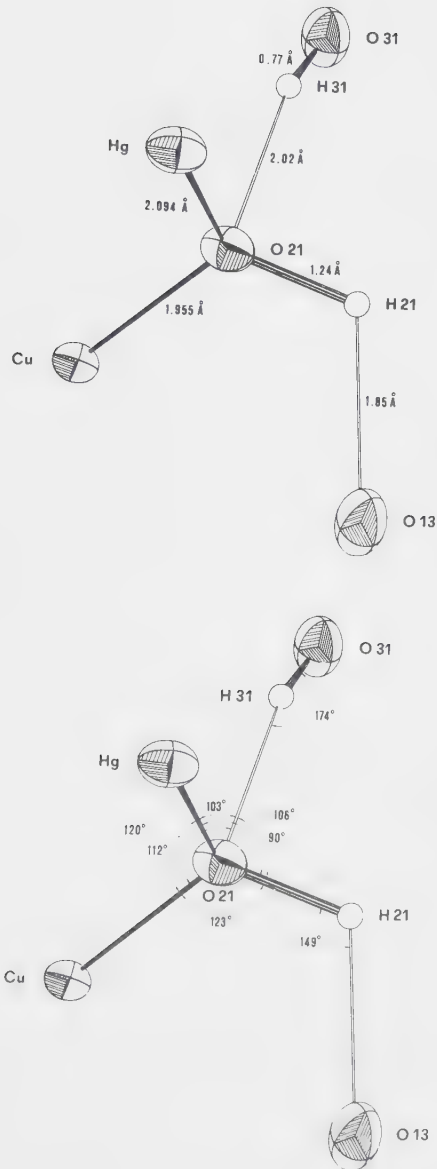


Fig. 48: Koordinations-Verhältnisse des Hydroxid-Ions
in $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

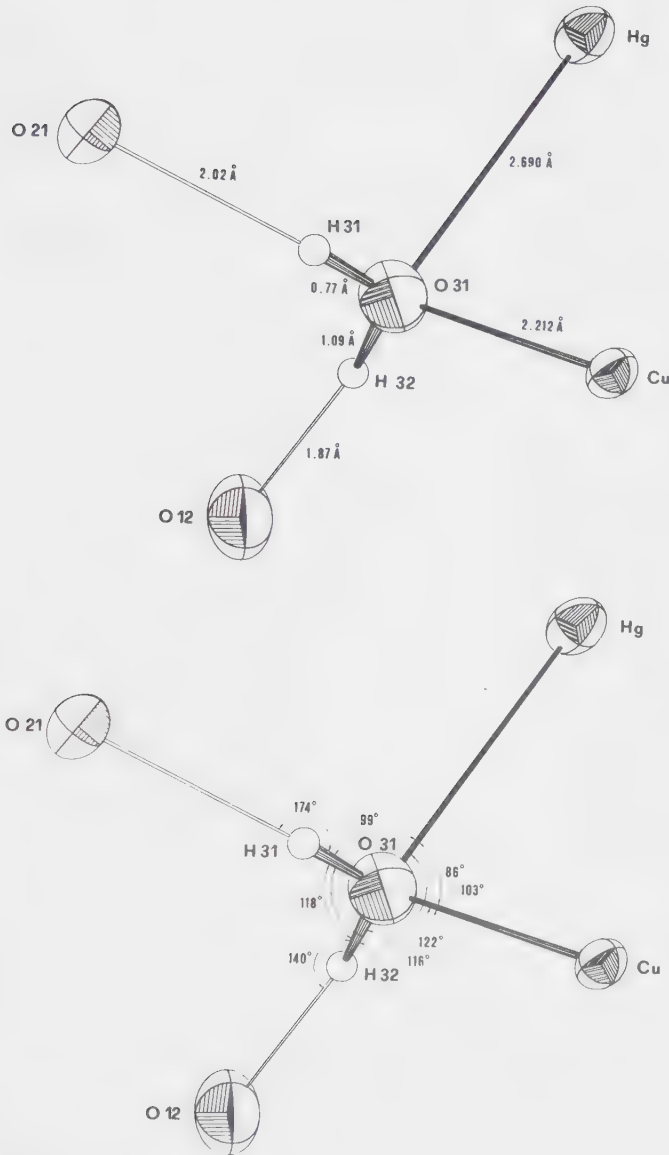


Fig. 49: Koordinations-Verhältnisse der Wassermolekel
in $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Sauerstoffe der OH^- -Ionen bzw. H_2O -Molekeln sind innerhalb der Fehlergrenzen tetraedrisch koordiniert und an Wasserstoffbrücken beteiligt.

Die sich ergebenden Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 44 zusammengefasst:

Hg-O ₁₁	2 x 2.771 (7) Å	O ₁₁ -Hg-O ₂₁	86.8 (2)° und 93.2 (2)
Hg-O ₂₁	2 x 2.094 (6) Å	O ₁₁ -Hg-O ₃₁	76.0 (2)° und 104.0 (2)
Hg-O ₃₁	2 x 2.690 (10) Å	O ₂₁ -Hg-O ₃₁	73.7 (3)° und 106.3 (3)
		O _{ij} -Hg-O _{ij}	180°
Cu-O ₁₁	2 x 2.164 (7) Å	O ₁₁ -Cu-O ₂₁	83.7 (3)° und 96.3 (3)
Cu-O ₂₁	2 x 1.955 (7) Å	O ₁₁ -Cu-O ₃₁	84.0 (2)° und 96.0 (2)
Cu-O ₃₁	2 x 2.212 (7) Å	O ₂₁ -Cu-O ₃₁	88.3 (3)° und 91.7 (3)
		O _{ij} -Cu-O _{ij}	180°
N-O ₁₁	1.289 (11) Å	O ₁₁ -N-O ₁₂	118.1 (9)°
N-O ₁₂	1.261 (13) Å	O ₁₁ -N-O ₁₃	119.4 (9)°
N-O ₁₃	1.233 (13) Å	O ₁₂ -N-O ₁₃	122.5 (9)°
<u>Wasserstoffbrückensystem:</u>			
O ₁₂ -H ₃₂ -O ₃₁	2.807 (12) Å, Winkel	140 (9)°	
O ₁₃ -H ₂₁ -O ₂₁	2.993 (10) Å, Winkel	149 (8)°	
	2.887 (9) Å, Winkel	154 (8)°	
O ₂₁ -H ₃₁ -O ₃₁	2.784 (10) Å, Winkel	174 (14)°	

Tab. 44: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in HgCu(NO₃)₂(OH)₂·2H₂O sowie deren Standardabweichungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese neue Strukturbestimmung von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gegenüber der Arbeit von Kumenar [66] die richtige Koordination der Sauerstoffe O_{21} (Hydroxid-Ion) und O_{31} (Wassermolekel) zeigt, sowie die (2+4) tetragonal gestauchte Anordnung am Cu^{2+} signifikant bestätigt hat.

$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist die bisher einzige Verbindung ohne mehrzählige Chelatliganden, welche am Cu^{2+} eine (2+4) gestauchte Anordnung mit statischem Jahn-Teller-Effekt zeigt.

Die Gründe für dieses Verhalten müssen in der bevorzugten linearen (HO-Hg-OH)-Anordnung am Quecksilber sowie den sterischen Eigenschaften des Nitrat-Ions, das seinerseits mit H_2O und OH^- an einem ausgeprägten H-Brückensystem teilnimmt, zu suchen sein.

2.3.2. Thermische Zersetzung von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Untersuchungen des thermischen Verhaltens von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit einer kombinierten Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Anlage (Perkin Elmer TGS-2 + Varian Quadrapole Gaz Analyzer) ausgeführt. Komplementär dazu wurde das thermische Verhalten mittels Pulver-Röntgenaufnahmen verfolgt (Fa. Huber, Rimsting-BRD, Hochtemperatur-Guinier-Kamera-System).

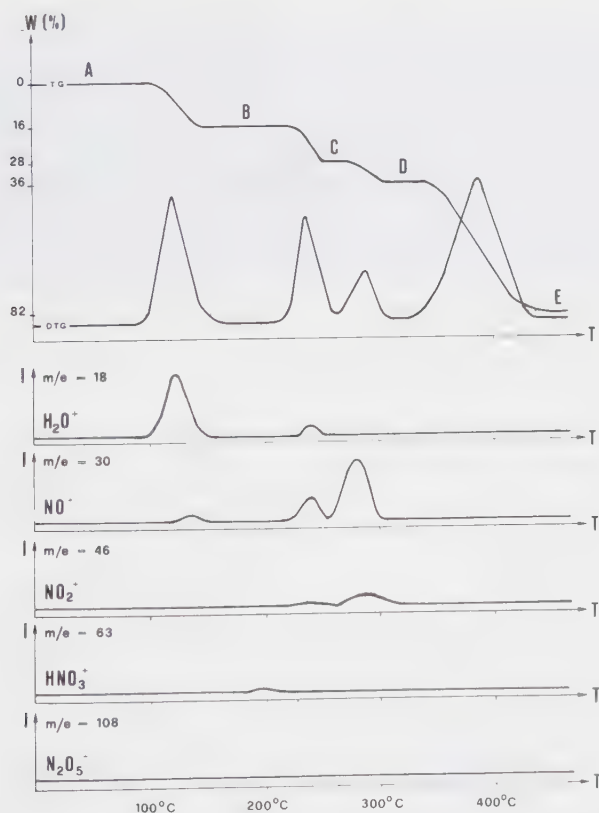


Fig. 50: Thermisches Verhalten von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
TG, DTG und relative MS-Signale. (10-12 mg Einwaage,
10°/min Aufheizgeschwindigkeit N_2 -Atmosphäre).

Das sehr komplexe thermische Verhalten dieses basischen Quecksilber-Kupfer-Nitrates lässt sich aufgrund der TG/MS-Messungen nicht vollständig interpretieren. Eindeutig ist lediglich die Abgabe von drei Wassermolekeln pro Formeleinheit im ersten Reaktionsschritt. Mittels kontinuierlichen Heiz-Pulverröntgenaufnahmen (vgl. Fig. 51) konnten Zwischen- und Endprodukte fast vollständig nachgewiesen werden.

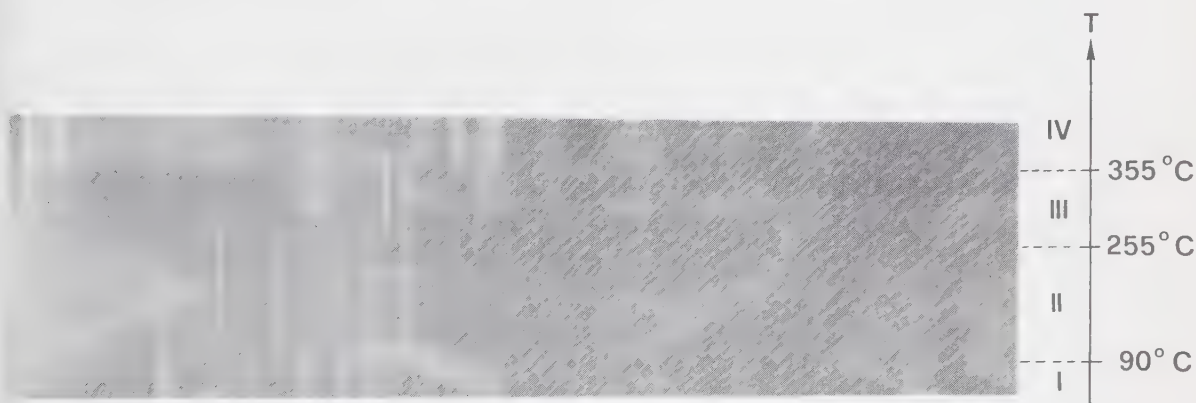


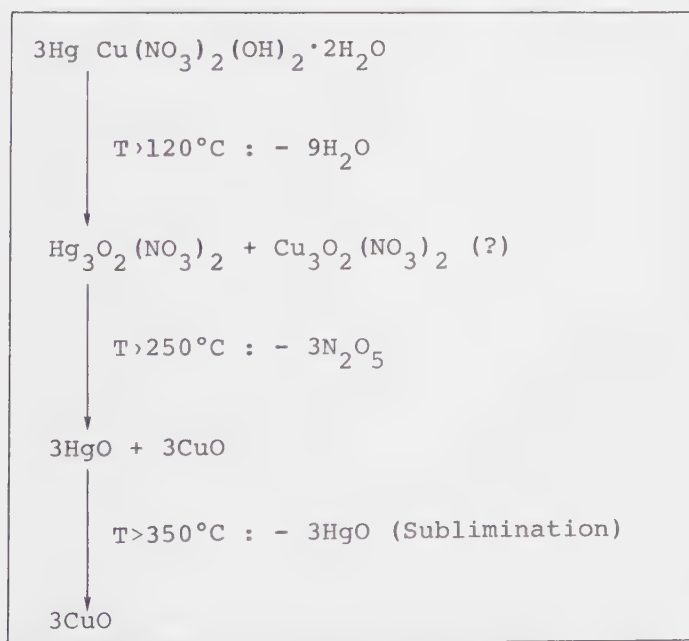
Fig. 51: Kontinuierliche Heiz- und Pulverröntgenaufnahme von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seinen Zersetzungsprodukten.

Ausserdem wurden von den Phasen III und IV Proben abgeschreckt und bei Raumtemperatur röntgenographisch untersucht. Folgende Produkte konnten nachgewiesen werden:

Stufe	Phase	Anzahl Reflexe	Identifikation
II	$\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$	10	(ASTM 13-469)
III	CuO	11	(ASTM 5-661)
	HgO	8	(ASTM 9-381)
IV	CuO	11	(ASTM 5-661)

Tab. 45: Röntgenographische Identifikation der Zersetzungsprodukte von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die in Stufe II neben $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ zwangsläufig auftretende Kupferverbindung konnte röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Es könnte sich dabei um eine Verbindung " $\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ " handeln, deren Bauprinzip darin bestehen könnte, dass Cu^{2+} -Ionen im Gitter von $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ Plätze von Hg^{2+} besetzen. Solange das Gitter von $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ besteht, äussert sich die Anwesenheit von Cu^{2+} in verbreiterten Röntgenreflexen des "Wirtsgitters" (Fehlordnungseffekte und höhere thermische Schwingung von Cu^{2+}). In einem solchen Fall müsste das Zwischenprodukt als $(\text{Hg,Cu})_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ formuliert werden. Es wäre auch denkbar, dass die vermutete Cu-Verbindung röntgenamorph ist oder dass ihre Linien aufgrund der starken Absorption von $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ im erhöhten Untergrund verschwinden. In Tab. 46 sind die Reaktionsschritte der thermischen Zersetzung von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengefasst.



Tab. 46: Vorschlag für den Mechanismus der thermischen Zersetzung von $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Das beim Zerfall von $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ und " $\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ " erwartete N_2O_5 konnte massenspektrometrisch über dessen Zerfallsprodukte NO_2 und NO nachgewiesen werden. Dieser Reaktionsschritt äussert sich in thermoanalytischen Messungen zweistufig (vgl. Fig. 50), was das vermutete $(\text{Hg,Cu})_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ wieder in Frage stellt.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Die Systeme $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$ zeigen bei Raumtemperatur einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt. Dieser äussert sich röntgenographisch in einer charakteristischen Veränderung der anisotropen thermischen Schwingungsellipsoide des komplexen $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Anions. Aus den thermischen Schwingungsparametern analoger Verbindungen mit nicht entartetem Grundzustand des Metallzentrums, d.h. $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{III})\text{F}_6]$, lassen sich jene Vibrationseffekte bestimmen, welche in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ nicht durch den dynamischen Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen werden. Die zur Me-F-Bindungsrichtung normierte Differenz dieser Werte (unter Berücksichtigung der Zentralatomschwingungen) entspricht den Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

Diese thermischen Parameter wurden aus sehr exakten Strukturbestimmungen an den Systemen $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}$ und $\text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$ abgeleitet. Alle Verbindungen kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $P a3$ mit $9.963 \text{ \AA} \leq a \leq 10.062 \text{ \AA}$ und $Z = 4$. Die an einem Vierkreisdiffraktometer bestimmten Reflexintensitäten konnten bis zu Übereinstimmungen von $1.8 \% \leq R \leq 2.7 \%$ verfeinert werden.

Die so bestimmten Jahn-Teller aktiven Schwingungsamplituden $\langle \Delta d_{(\text{Mn-F})}^2 \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ betragen für $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ $0.105(8) \text{ \AA}$, für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ $0.104(6) \text{ \AA}$ und zum Vergleich für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (nach Daten von Wieghardt & Weiss berechnet) $0.112(6) \text{ \AA}$. Die daraus resultierenden Jahn-Teller-Radien $R_{\text{JT}_0} = (6 \langle \Delta d_{(\text{Mn-F})}^2 \rangle_{\text{JT}})^{1/2}$ betragen $0.254(8) \text{ \AA}$, $0.253(6) \text{ \AA}$ bzw. $0.272(6) \text{ \AA}$.

Unterhalb einer bestimmten Temperatur T frieren die Jahn-Teller-Freiheitsgrade des dynamischen Systems zu einer statisch verzerrten Ligandenanordnung aus. Diese Phasenumwandlungen sind von Enthalpieänderungen ΔH begleitet, welche mit "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) verfolgt wurden.

Für $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ findet dieser von einer Umwandlungsenthalpie $\Delta H = 0.109 \text{ J/g}$ begleitete Effekt bei $T = 182 \text{ K}$ statt. Anhand kontinuierlicher Tieftemperatur-Röntgen-Pulverdiagramme wird jedoch erst bei $T \leq 120 \text{ K}$ eine Phasenumwandlung beobachtet. Ueber die strukturelle Natur des Systems im Temperaturbereich von 120 K bis 182 K kann mit den vorliegenden Messungen noch keine sichere Aussage gemacht werden.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ zeigt bei $T = 168 \text{ K}$ eine Umwandlungsenthalpie $\Delta H = 0.368 \text{ J/g}$ und bei $T = 183 \text{ K}$ eine solche von $\Delta H = 0.021 \text{ J/g}$. Pulverröntgenographisch wird im Temperaturbereich von 168 K bis 183 K die gleiche kubische Symmetrie wie oberhalb 183 K beobachtet. Mit den vorliegenden Untersuchungen lässt sich diese "Zwischenphase" noch nicht eindeutig charakterisieren. Am wahrscheinlichsten erscheint eine statistische Verteilung der statisch verzerrten Anionenpolyeder.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ zeigt bei $T = 120 \text{ K}$ eine von einer Umwandlungsenthalpie $\Delta H = 0.311 \text{ J/g}$ begleitete Phasenumwandlung, welche sich mit Ergebnissen aus pulverröntgenographischen Untersuchungen deckt.

Unterhalb ihrer Phasenumwandlung liegen alle Systeme in einer monoklinen (pseudotetragonalen) Phase vor. Die monoklinen Winkel β betragen $90.45^\circ < \beta \leq 93.14^\circ$. Die Elementarzellen dieser Tieftemperaturphasen wurden pulverröntgenographisch bestimmt und bis zu Übereinstimmungen von $2.7 \% \leq R \leq 3.7 \%$ verfeinert.

In diesen Systemen sind die Jahn-Teller aktiven Mn(III) -Zentren durch komplexe Kationen $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ um ca. $7 \text{ \AA}$ separiert und nur schwach über ein Wasserstoffbrückensystem im Gitterverband gekoppelt. Daher ist bei der Phasenumwandlung vom dynamischen J.T.Effekt $\rightleftharpoons$ statischen J.T.Effekt eine getrennte Diskussion der effektiven Ent- und Dynamisierung der $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Polyeder und der Reaktion des Gitterverbandes als Ganzes möglich. Die beobachteten kleinen thermischen Effekte können mit Daten aus Kristallstrukturbestimmungen korreliert werden.

Die Kristalldaten der Systeme Cu_6PbO_8 und $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aus der Literatur lassen nicht eindeutig auf das Vorliegen eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes schliessen.

Murdochit, ein durch die idealisierte Formel Cu_6PbO_8 beschreibbares Mineral, kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ mit $a = 9.227(2) \text{ \AA}$ und $Z = 4$.

Weil die von Christ & Clark 1955 vorgeschlagene Struktur (unverzerrtes CuO_6 -Oktaeder mit Cu-O -Bindungslängen von $6 \times 2.30 \text{ \AA}$, dynamischer Jahn-Teller-Effekt ?) nicht konsistent mit Kristalldaten vergleichbarer Cu(II) -Verbindungen ist, wurde die Struktur an einer Probe aus dem Hansonburg mining district, New Mexico, USA, neu bestimmt. Die an einem Vierkreisdiffraktometer vermessenen Reflexintensitäten konnten bis zu einer Uebereinstimmung von 2.6 % verfeinert werden.

Der von Christ & Clark 1955 für Murdochit vorgeschlagene Defekt-Kochsalz-Strukturtyp $\text{Cu}_6\text{Pb}\square\text{O}_8$ konnte nicht bestätigt werden.

In Murdochit sind PbO_8 -Würfel über alle Kanten durch Cu^{2+} -Ionen verbrückt, welche so eine quadratisch-planare CuO_4 -Baueinheit ausbilden und ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Ein Teil der entstehenden Zwischenräume wird durch Halogenidionen besetzt, welche ein (4+2) tetragonal gestrecktes $\text{CuO}_4(\text{Cl},\text{Br})_2$ -Oktaeder vervollständigen.

Halogenidionen wurden 1970 von Burke & Maaskant als Bestandteile von natürlichem Murdochit analytisch nachgewiesen.

Die Pb-O -Abstände im PbO_8 -Würfel betragen $8 \times 2.283(1) \text{ \AA}$, die O-Pb-O - Winkel $70.53(6)^\circ$, $109.47(6)^\circ$ und 180° . Die vier Cu-O -Abstände betragen $1.922(1) \text{ \AA}$, die Cu-X -Abstände $3.261(2) \text{ \AA}$. Die O-Cu-O - Winkel weisen Werte von $86.63(4)^\circ$, $93.37(4)^\circ$ und 180° auf, die O-Cu-X - Winkel solche von 90° .

Unter Berücksichtigung des variierenden Chlorid- und Bromid-Gehaltes in natürlich vorkommenden Proben lässt sich Murdochit am besten durch die Formel $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$ beschreiben. Für die untersuchte Probe aus New Mexico beträgt der Wert für $2x = 1.00(2)$, was zwei Sauerstoff-Leerstellen pro Elementarzelle entspricht:



Versuche, Murdochit unter hydrothermalen Bedingungen zu synthetisieren, blieben erfolglos.

Einer Strukturbestimmung von Kamenar 1969 zufolge soll

$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ein seltener Vertreter mit einer (2+4) tetragonal gestauchten Anordnung am Cu^{2+} -Ion sein. Die mit sehr grossen Standardabweichungen behafteten Kristalldaten, welche sogar ein unverzerrtes CuO_6 -Oktaeder zulassen, waren Anlass zu einer Ueberprüfung der strukturellen Verhältnisse.

$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $a = 7.310(1) \text{ \AA}$, $b = 8.922(2) \text{ \AA}$, $c = 6.711(1) \text{ \AA}$, $\beta = 111.72(2)^\circ$ und $Z = 2$. Die an einem Vierkreisdiffraktometer bestimmten Reflexintensitäten konnten bis zu einer Uebereinstimmung von 1.9 % verfeinert werden.

Die (2+4) tetragonal gestauchte Anordnung am Cu^{2+} -Ion konnte signifikant bestätigt werden, wobei gegenüber den Daten von Kamenar deutliche Abweichungen in den Bindungslängen auftraten: Die $\text{Cu}-\text{O}$ -Abstände betragen $2 \times 1.955(7) \text{ \AA}$, $2 \times 2.164(7) \text{ \AA}$ und $2 \times 2.212(7) \text{ \AA}$, die $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ - Bindungswinkel liegen zwischen $83.7(3)^\circ$ und $96.3(3)^\circ$.

Auch die Anordnung am Hg^{2+} -Ion ist (2+4) tetragonal gestaucht, was jedoch verträglich mit Daten aus der Literatur ist. Die $\text{Hg}-\text{O}$ -Abstände weisen Werte von $2 \times 2.094(6) \text{ \AA}$, $2 \times 2.690(10) \text{ \AA}$ und $2 \times 2.771(7) \text{ \AA}$ auf, die $\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$ - Bindungswinkel liegen zwischen $73.7(3)^\circ$ und $106.3(3)^\circ$.

Dagegen konnte die von Kamenar gefundene kurze Verbrückung von Hg^{2+} und Cu^{2+} durch die H_2O -Molekel nicht bestätigt werden. Diese Koordinationsstelle wird vielmehr vom OH^- -Ion eingenommen.

Die (2+4) tetragonal gestauchte Anordnung am Cu(II) scheint durch die lineare HO-Hg-OH - Anordnung sowie die sterischen Erfordernisse des Wasserstoffbrückensystems und des NO_3^- -Ions erzwungen zu werden.

Oberhalb 120°C zerfällt $\text{HgCu(NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter Abgabe von drei Mol H_2O zu $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ und einer nicht identifizierten Cu-Verbindung. Diese zersetzen sich oberhalb 250°C unter Abgabe eines Mols N_2O_5 zu HgO und CuO . Die auftretenden festen Phasen wurden pulverröntgenographisch, die gasförmigen Produkte massenspektrometrisch identifiziert.

3. ABSTRACT

At room temperature the compounds $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, show a dynamic Jahn-Teller effect which manifests itself in the anisotropic thermal ellipsoids of the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anion. Those vibrational effects in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ compounds which are not caused by the dynamic Jahn-Teller effect can be estimated by comparison with the thermal ellipsoids of analogous compounds with no degenerate ground-state of the metal ion, i.e.

$[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe(III)F}_6]$. The difference between these values in the Me-F binding direction and normalized with respect to the thermal motion of the central atom corresponds to the dynamic Jahn-Teller distortion amplitudes in $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$.

The thermal parameters were derived from precise structure determinations of the system $[\text{Me}_i^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}_{ii}^{\text{III}}\text{F}_6]$, $\text{Me}_i = \text{Rh}, \text{Co}$ and $\text{Me}_{ii} = \text{Mn}, \text{Fe}$. All these compounds crystallize in the cubic space group $P a3$ with $9.963 \text{ \AA} \leq a \leq 10.062 \text{ \AA}$ and $Z = 4$. The intensity data were collected on a four-circle diffractometer and the structures could be refined to agreement indices in the range $1.8 \% \leq R \leq 2.7 \%$.

The dynamic Jahn-Teller distortion amplitudes $\langle \Delta d_{(\text{Mn-F})}^2 \rangle_{\text{JT}}^{1/2}$ calculated in this way for $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ are $0.105(8) \text{ \AA}$, for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ $0.104(6) \text{ \AA}$ and for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ (calculated from the data of Wieghardt & Weiss) $0.112(6) \text{ \AA}$. The resulting Jahn-Teller radii $R_{\text{JT}} = (6 \langle \Delta d_{(\text{Mn-F})}^2 \rangle_{\text{JT}})^{1/2}$ are $0.254(8) \text{ \AA}$, $0.253(6) \text{ \AA}$ and $0.272(6) \text{ \AA}$ respectively.

Below a certain temperature, T , the Jahn-Teller degrees of freedom were frozen out to give a static distorted arrangement of the ligands. These phase transitions were accompanied by enthalpy changes ΔH which were followed with Differential Scanning Calorimetry (DSC).

For $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ this effect takes place at $T = 182 \text{ K}$ and is accompanied by a transformation enthalpy $\Delta H = 0.109 \text{ J/g}$. However, in an X-Ray powder diffraction study with continuous slow cooling, the phase transition is not observed until $T \leq 120 \text{ K}$. We cannot make any statement about the structural nature of the system in the temperature range between 120 K and 182 K with the present data.

At $T = 168 \text{ K}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ shows a transformation enthalpy $\Delta H = 0.368 \text{ J/g}$ and at $T = 183 \text{ K}$ one of $\Delta H = 0.021 \text{ J/g}$. With X-Ray powder diffraction techniques the same cubic symmetry is observed in the temperature range from 168 K to 183 K as at temperatures above 183 K . Our investigations do not allow us to characterize that "intermediate phase" with certainty. A statistical distribution of static distorted anion polyhedra appears most probable.

At $T = 120 \text{ K}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{MnF}_6]$ shows a phase transition accompanied by a transformation enthalpy $\Delta H = 0.311 \text{ J/g}$. The temperature of this phase transition is consistent with X-Ray powder data.

At temperatures below the phase transition the systems discussed above show a monoclinic (pseudotetragonal) symmetry. The monoclinic angles β lie in the range $90.45^\circ \leq \beta \leq 93.14^\circ$. The unit cells of these low temperature phases have been determined using low-temperature X-Ray powder techniques and refined to agreement indices R where $2.7\% \leq R \leq 3.7\%$.

In these systems the cationic complexes $[\text{Me}_i(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ separate the Jahn-Teller active Mn(III) -centers by ca. $7 \text{ \AA}$ and they are only weakly coupled in the lattice by hydrogen-bonding. Therefore the reversible phase transition from a dynamic J.T. effect to a static J.T. effect may be split to the effective phase transition from a dynamic state to a static state of the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ polyhedra with consequent reorganisation of the lattice as whole. The observed small thermal effects can be correlated with crystal structure data.

The crystal and structural data in the literature for the systems Cu_6PbO_8 and $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ do not provide definitive evidence for a dynamic Jahn-Teller effect.

The mineral murdochite, describable by the idealized formula Cu_6PbO_8 , crystallizes in the cubic space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ with $a = 9.227(2) \text{ \AA}$ and $Z = 4$.

Since the crystal structure proposed by Christ & Clark in 1955 (undistorted CuO_6 -octahedron with Cu-O distances of $6 \times 2.30 \text{ \AA}$, dynamic Jahn-Teller effect ?) is not consistent with other crystal data on Cu(II)-compounds, the crystal structure has been redetermined, using a sample from the Hansonburg mining district, New Mexico, USA. Intensity data were collected on a four-circle diffractometer and the structure was refined to an agreement index of 2.6 %.

The defect rock-salt structure type Cu_6PbO_8 proposed in 1955 by Christ & Clark does not hold for murdochite.

Instead, Cu^{2+} ions span the edges of $[\text{PbO}_8]$ cubes to give a square-planar $[\text{CuO}_4]$ coordination. Halogen ions which occupy part of the arising interstices complete a (4+2) tetragonally elongated $\text{CuO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_2$ -octahedron.

In 1970 Burke & Maaskant found halogen ions in naturally occurring murdochite with electron microprobe techniques.

In the $[\text{PbO}_8]$ cube the Pb-O distances are $8 \times 2.283(1) \text{ \AA}$ with O-Pb-O angles of $70.53(6)^\circ$, $109.47(6)^\circ$ and 180° respectively. The four Cu-O separations are $1.922(1) \text{ \AA}$, the Cu-X distances $3.261(2) \text{ \AA}$. The O-Cu-O angles show values of $86.63(4)^\circ$, $93.37(4)^\circ$ and 180° , the O-Cu-X angles such of 90° .

Having regard to the varying chloride and bromide content of naturally occurring samples, murchisonite may be best described by the formula $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$. For the sample investigated, which came from New Mexico, the value of $2x = 1.00(2)$, which corresponds to two oxygen-defects per unit cell:



All attempts to synthesize murchisonite under hydrothermal conditions failed.

According to a structure determination by Kamenar in 1969, $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ should be a rare representative of a (2+4) tetragonally flattened arrangement around the Cu^{2+} -ion. Since the crystal data showed such large standard deviations that an undistorted CuO_6 -octahedron could not be excluded, we redetermined the structure of this complex.

$\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic space group $P 2_1/c$ with $a = 7.310(1) \text{ \AA}$, $b = 8.922(2) \text{ \AA}$, $c = 6.711(1) \text{ \AA}$, $\beta = 111.72(2)^\circ$ and $Z = 2$. Intensity data were collected on a four-circle diffractometer and the structure was refined to an agreement index of 1.9 %.

The (2+4) tetragonally flattened arrangement around the Cu^{2+} -ion was conclusively confirmed; deviations in bond lengths were clearly found, in contrast to Kamenar's results: The Cu-O separations are $2 \times 1.955(7) \text{ \AA}$, $2 \times 2.164(7) \text{ \AA}$ and $2 \times 2.212(7) \text{ \AA}$; the Cu-O angles show values between $83.7(3)^\circ$ and $96.3(3)^\circ$.

The arrangement around the Hg^{2+} -ion is also (2+4) tetragonally flattened which is consistent with other data from the literature. The Hg-O distances show values of $2 \times 2.094(6) \text{ \AA}$, $2 \times 2.690(10) \text{ \AA}$ and $2 \times 2.771(7) \text{ \AA}$; the O-Hg-O angles lie between $73.3(3)^\circ$ and $106.3(3)^\circ$.

The short $\text{Hg}^{2+}\text{-H}_2\text{O-Cu}^{2+}$ linkage found by Kamenar could not be confirmed. Rather, this coordination site is occupied by the OH^- -ion.

The (2+4) tetragonally flattened arrangement around the Cu(II) may be attributed to the linear HO-Hg-OH arrangement, with possibly the sterical demands of the hydrogen bridging system and the NO_3^- -ion playing a secondary role.

Above 120°C $\text{HgCu}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ decomposes evolving three moles of H_2O to give $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ and an unidentified copper-compound. These decompose above 250°C with the release of one mole N_2O_5 to yield HgO and CuO . The solid phases were identified by X-Ray powder diffraction, the gaseous phases mass-spectrometrically.

4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.D.Peacock
J.Chem.Soc. 4684 (1957)
- [2] K.Knox
Acta Cryst. 16, A 45 (1963)
- [3] S.Schneider & R.Hoppe
Z.anorg.allg.Chem. 376, 268 (1970)
- [4] K.Wieghardt & H.Siebert
Z.anorg.allg.Chem. 381, 12 (1971)
- [5] K.Knox & D.W.Mitchell
J.Inorg.Chem. 21, 253 (1961)
- [6] K.Wieghardt & J.Weiss
Acta Cryst. B 28, 529 (1972)
- [7] J.D.Dunitz & L.E.Orgel
J.Phys.Chem.Solids 3, 20 (1957)
- [8] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst. B 32, 326 (1976)
- [9] H.A.Jahn & E.Teller
Proc.Roy.Soc. A 161, 220 (1937)
- [10] G.H.Stout & L.H.Jensen
"X-Ray structure determination"
Mc Millan, New York (1968), S. 449
- [11] H.Lipson & W.Cochran
"The determination of crystal structures"
Bell & Sons, London (1966), S. 300
- [12] C.K.Johnson
"A Fortran Ellipsoid Plot Programm", ORNL-3794
Oak Ridge National Lab, Tennessee (1972)

- [13] B.T.M.Willis & A.W.Pryor
"Thermal Vibration in X-Ray Crystallography"
Cambridge University press (1975)
- [14] J.Ibers
"ORFFEC-1, FTN-4"
Northwestern X-Ray Computing Library
University of Evanston, Illinois, USA (1978)
(Für IBM-Computer durch G.B.Jameson adaptiert)
- [15] J.H.Ammeter, H.B.Bürgi, E.Gamp, V.Meyer-Sandrin & W.P.Jensen
Inorg.Chem. 18, 733 (1979)
- [16] E.Gamp
"ESR-Untersuchungen über den Jahn-Teller-Effekt in oktaedrischen Kupfer-(II)-Komplexen mit trigonalen dreizähligen Liganden"
ETH-Dissertation Nr. 6673 (1980)
- [17] P.Holba, M.Nevřina & E.Pollert
Mat.Res.Bull. 10, 853 (1975)
- [18] E.Dubler, J.P.Matthieu & H.R.Oswald
Thermal Analysis, Proc. 4th ICTA, Budapest, 1974, Vol. I
Ed. I. Buzás
Akadémiai Kiadó, Budapest (1975), S. 377
- [19] W.B.Cowan & M.J.Zuckermann
Sol.State Com. 16, 207 (1975)
- [20] D.Mullen, G.Heger & D.Reinen
Sol.State Com. 17, 1249 (1975)
- [21] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenhert
J.Amer.Chem.Soc. 97, 444 (1975)
- [22] E.Dubler
"Beiträge zur Strukturchemie sechsfach koordinierter Cu(II)- und Mn(III)-Verbindungen"
Habilitationssarbeit, Universität Zürich (1976)

- [23] B.V.Harrowfield & R.Weber
Phys.Lett. 38 A, 27 (1972)
- [24] B.V.Harrowfield, A.J.Dempster, T.E.Freeman & J.R.Pilbrow
J.Phys. C 6, 2058 (1973)
- [25] Y.Noda, M.Mori & Y.Yamada
Sol.State Com. 19, 1071 (1976)
- [26] M.D.Joesten, S.Takagi & P.G.Lenherth
Inorg.Chem. 16, 2680 (1977)
- [27] Y.Noda, M.Mori & Y.Yamada
J.Phys.Soc. Japan 45, 954 (1978)
- [28] K.Wieghardt & H.Siebert
J.Mol Structure 7, 305 (1971)
- [29] J.M.Stewart, F.A.Kundell & J.C.Baldwin
"X-Ray Computing System"
University of Maryland, USA (1972)
- [30] D.Cromer & J. Mann
Acta Cryst. A 24, 321 (1968)
- [31] J.M.Stewart
J.Phys.Chem. 42, 3175 (1965)
- [32] T.Watanabe, M.Atoji & C.Okazaki
Acta Cryst. 3, 405 (1950)
- [33] M.A.Hepworth & K.H.Jack
Acta Cryst. 10, 345 (1957)
- [34] D.R.Sears & J.L.Hoard
J.Chem.Phys. 50, 1066 (1969)
- [35] A.J.Edwards
J.Chem.Soc. A, 2653 (1971)
- [36] A.J.Edwards
J.Chem.Soc. A, 3074 (1971)

- [37] N.W.Isaacs & C.H.L.Kennard
J.Chem.Soc. A, 386 (1969)
- [38] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst. B 31, 1968 (1975)
- [39] D.L.Cullen & E.C.Lingafelter
Inorg.Chem. 10, 1264 (1971)
- [40] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst. B 32, 1278 (1976)
- [41] D.Mullen, G.Heger & D.Reinen
Sol.State Com. 17, 1249 (1975)
- [42] O.P.Anderson
J.Chem.Soc. Dalton Trans. 2597 (1972)
- [43] O.P.Anderson
J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1237 (1973)
- [44] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
J.Amer.Chem.Soc. 96, 6603 (1974)
- [45] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst B 32, 2524 (1970)
- [46] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst. B 31, 596 (1975)
- [47] S.Takagi, M.D.Joesten & P.G.Lenherth
Acta Cryst. B 31, 1970 (1975)
- [48] S.Klein & D.Reinen
J.Sol.State Chem. 32, 311 (1980)
- [49] J.J.Fahey
Amer. Miner. 40, 905 (1955)
- [50] M.S.Sun
Rocks & Minerals 32, 563 (1957)
- [51] D.Adib & J.Ottemann
Mineral. Deposita (Berl.) 5, 86 (1970)

- [52] C.L.Christ & J.R.Clark
Amer. Miner. 40, 907 (1955)
- [53] E.Dubler
Collected Abstracts of the 4th European Cryst. Meeting
Oxford, England (1977)
- [54] E.A.J.Burke & P.Maaskant
Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 558 (1970)
- [55] E.Dubler, P.Korber & H.R.Oswald
Acta Cryst. B 29, 1929 (1973)
- [56] J.H.Ammeter
Private Mitteilung (1979)
- [57] P.L.Edwards
Phys.Rev. 100, 1242 (1955)
- [58] A.F.Wells
"Structural Inorganic Chemistry", 4th Edition
Clarendon Press, Oxford (1975)
- [59] J.S.Kaspar & J.S.Prener
Acta Cryst. 7, 246 (1954)
- [60] A.Glemser
Acta Chem. Scand. 3, 163 (1949)
- [61] R.E.Winchell & H.E.Wenden
Miner.Mag. 36, 933 (1969)
- [62] J.D.Dunitz & L.E.Orgel
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 2, 1 (1960)
- [63] C.J.Ballhausen & H.Johansen
Mol.Phys. 10, 183 (1966)
- [64] M.H.L.Pryce, K.P.Sinha & Y.Tanabe
Mol.Phys. 9, 33 (1965)
- [65] M.E.Fleet
Acta Cryst. B 31, 183 (1975)

- [66] B.Kamenar
Acta Cryst. B 25, 800 (1969)
- [67] F.S.Stephens
J.Chem.Soc. A, 883 (1969)
- [68] C.K.Prout, R.A.Armstrong, J.R.Carruthers, J.G.Forrest,
P.Murray-Rust & F.J.C.Rosotti
J.Chem.Soc. A, 279 (1968)
- [69] B.Finzi
Gazz.Chim.Ital. 43, 709 (1913)
- [70] H.R.Oswald
Helv.Chim.Acta 52, 2369 (1969)
- [71] W.Nowacki & R.Scheidegger
Helv.Chim.Acta 35, 375 (1952)
- [72] C.Manon & D.Britton
Inorg.Chem. 10, 2331 (1971)
- [73] L.K.Templeton, D.H.Templeton & A.Zalkin
Acta Cryst. 17, 933 (1964)
- [74] H.R.Oswald & J.R.Günter
J.Appl.Cryst. 4, 530 (1971)
- [75] H.R.Oswald & E.Dubler
Unveröffentlichte Arbeiten am Paratacamit

LEBENS LAUF

Am 30. Januar 1952 wurde ich, Angelo Vedani, Bürger von Zürich, in Zürich geboren.

Nach Besuch der Primar- und Sekundarschule in Zürich bestand ich im Frühjahr 1968 die Aufnahmeprüfung an die Kantonsschule Zürich und legte dort im Herbst 1972 die Maturitätsprüfung (Handelsmatura) ab.

Im WS 1972/73 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Im Juli 1977 erwarb ich das Diplom als Naturwissenschaftler mit Hauptfach Anorganische Chemie.

Gleich anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald und Herrn PD Dr.E.Dubler mit der vorliegenden Promotionsarbeit. Seit August 1977 bin ich als Assistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich im Umfang einer 3/4 Stelle angestellt.

Im Dezember 1978 bestand ich die Prüfung für das höhere Lehramt in Chemie. Im WS 1979/80 unterrichtete ich als Chemielehrer an der Kantonsschule "Im Lee", Winterthur. Während dieser Zeit war ich von meinen Assistentenpflichten beurlaubt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen, Seminarien und Praktika bei folgenden Dozenten:

Frau Prof. V. Meyer und den Herren Professoren, Privatdozenten und Lehrbeauftragten H.Akeret, J.H.Ammeter, M.Anliker, E.Batschelet + , G.Bayer, K.Bernauer, A.Dreiding, E.Dubler, C.H.Eugster, H.Fischer, R.Grauer, J.R.Günter, A.Habich, H.J.Hediger, M.Hesse, E.Kaldis, H.Keller, W.Kündig, H.Labhart + , F.Laves + , W.Ludwig, M.Müller-Vonmoos, H.R.Oswald, W.Petter, W. von Philipsborn, H.Schmid + , H.Streuli, S.Veprek, M.Viscontini, G.Wagnière, H.Werner, O.Woodtli und A.Wyttenbach

